



**Ana Filipa Reis
Cerqueira**

Macrociclos tetrapirrólicos para células solares



**Ana Filipa Reis
Cerqueira**

Macro ciclos tetrapirrólicos para células solares

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química, ramo de Química Orgânica e Produtos Naturais, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria da Graça de Pinho Morgado Silva Neves, Professora Associada com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, da Doutora Maria do Amparo Ferreira Faustino, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Doutora Ana Mafalda Vaz Martins Pereira, Investigadora de Pós-Doutoramento de QOPNA da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio.



Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Europeu de
Desenvolvimento Regional



QUADRO
DE REFERÊNCIA
ESTRATÉGICO
NACIONAL
PORTUGAL 2007-2013



COMPETE
PROGRAMA OPERACIONAL FACTORES DE COMPETITIVIDADE

o júri

presidente

Prof. Doutor Artur Manuel Soares da Silva

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Susana Luísa Henriques Rebelo

Investigadora do REQUIMTE da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Doutora Ana Mafalda Vaz Martins Pereira

Investigadora de Pós-Doutoramento de QOPNA da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Às minhas orientadoras, Professora Doutora Graça Neves, Professora Doutora Amparo Faustino e à Doutora Ana Mafalda Pereira, pela orientação científica prestada, pela disponibilidade e por todo o incentivo ao longo desta dissertação. Ao Professor Doutor Artur Silva, pela sua disponibilidade e preciosa ajuda na interpretação dos espectros de RMN.

Ao Professor Doutor António F. da Cunha e ao mestre Mário Lima do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, agradeço a execução dos estudos de aplicação de porfirinas em dispositivos DSSC, e também os conhecimentos que me transmitiram nessa área.

Ao Dr. Hilário Tavares, pela ajuda na aquisição dos espectros de RMN.

À Dra. Cristina Barros, pela ajuda na aquisição dos espectros de massa.

À Dra. Manuela Marques pela sua prontidão na pesagem dos compostos.

À Universidade de Aveiro e aos Departamentos de Química e de Física todas as ajudas prestadas para o desenvolvimento deste trabalho.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia, a bolsa de investigação (BI/UI51/6924/2014) e o subsídio atribuído para a participação em congresso nacional, ao abrigo do projeto exploratório EXPL/QEQ-QOR/0906/2013.

Mais uma vez agradeço à Mafalda Pereira, mais que uma orientadora é uma amiga, por todo o apoio que me deu e tem dado, por ter sempre acreditado em mim e incentivar-me a nunca desistir.

À Stephanie Ló, pela boa disposição e apoio incondicional tanto nos bons e maus momentos.

Ao Orlando, à Bárbara, ao Tiago e aos restantes colegas de laboratório.

À Inês Barros, à Rita Fanha e à Sara Moreira agradeço por todas as conversas, as brincadeiras, pelo apoio incondicional, porque sem vocês teria sido bem mais difícil.

À Margareth, ao Tiago, à Mariana, ao Rafael, ao Professor Luís Pinto, ao Eng. Pedro e ao Sr. Frederico, por toda a paciência.

À minha família, principalmente ao meu irmão, ao meu pai, à minha cunhada e à minha Tia Sandra, por estarem sempre ao meu lado e me apoiarem nesta longa caminhada.

Ao André, agradeço todo o apoio, paciência e compreensão. Por todos os momentos passados, por estares sempre ao meu lado.

palavras-chave

Porfirinas, grupo amino, halogênio, paládio, ciclização oxidativa, grupos carboxilo, DSSCs.

resumo

A presente dissertação teve como principal objetivo sintetizar novos derivados porfirínicos com potencial aplicação em células solares sensibilizadas por corante (DSSCs) recorrendo a reações de acoplamento catalisadas por paládio em condições de Buchwald e a reações de ciclização oxidativa.

O presente documento encontra-se dividido em três partes. Na primeira parte, descrevem-se as características gerais das porfirinas bem como as suas propriedades espectroscópicas, métodos de preparação e funcionalização de posições β -pirrólicas, nomeadamente via reações catalisadas por paládio. Neste capítulo também serão abordados alguns trabalhos relacionados com a potencialidade de porfirinas como corantes em DSSCs.

Na segunda parte, descreve-se a preparação de 2-(4-carboxiaminofenil)porfirinas formadas através do acoplamento catalisado por paládio entre (2-amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel(II) e 4-iodobenzoato de metilo, seguido da hidrólise da função éster. A posterior reação de ciclização oxidativa redundou na formação de *N*-(4-carboxifenil)quinolino[2,3,4-*a*']porfirinas, moléculas comportando anéis fundidos. A extensão destas metodologias ao 5-bromoisoftalato de dimetilo resultou na obtenção de 2-(3,5-dicarboxiaminofenil)porfirinas e de uma *N*-(3,5-dicarboxifenil)quinolino[2,3,4-*a*']porfirina. As estruturas de todos os novos derivados porfirínicos foram confirmadas recorrendo às técnicas de ressonância magnética nuclear, espectrometria de massa e espectrofotometria de UV-vis. Em alguns casos algumas técnicas de RMN 2D, nomeadamente COSY, NOESY, HSQC e HMBC, foram também usadas.

Na terceira parte, descrevem-se os resultados já obtidos na aplicação de 2-(4-carboxiaminofenil)porfirinas como corantes em dispositivos DSSC. Estes resultados foram sempre comparados com os de uma célula contendo o corante N719, tendo-se verificado uma eficiência de cerca de 30% do valor obtido com o uso do corante de referência.

keywords

Porphyrin, amino group, palladium, oxidative cyclization, carboxylic groups, DSSCs.

abstract

The principal aim of this dissertation is related with the preparation of new porphyrinic derivatives with potential application as dyes in DSSCs through palladium-catalyzed coupling reactions and by oxidative cyclizations.

This document is divided into three main parts. In the first part, are described the general characteristics of porphyrins, their spectroscopic properties, some synthetic methodologies to prepare *meso*-tetraarylporphyrins and functionalization of their β -pyrrolic positions, namely using palladium-catalyzed coupling reactions. In this chapter a special emphasis will be also given to the potentiality of porphyrins as dyes in DSSCs.

In the second part is described the preparation of 2-(4-carboxyaminophenyl)porphyrins, obtained by the reaction of (2-amino-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)nickel(II) with methyl 4-iodobenzoate in presence of palladium using Buchwald conditions, followed by ester function hydrolysis in basic medium. The oxidative cyclization of this class of compounds allowed the formation of *N*-(4-carboxyphenyl)quinolino[2,3,4-*a*]porphyrins, molecules bearing fused rings. The extension of these methodologies to dimethyl 5-bromoisophthalate gave rise to 2-(3,5-dicarboxyaminophenyl)porphyrins and one *N*-(3,5-dicarboxyphenyl)quinolino[2,3,4-*a*]porphyrin. All the new synthesized porphyrins were characterized by nuclear magnetic resonance, mass spectrometry and UV-vis spectrophotometry. In some cases, several 2D-NMR techniques were used, namely COSY, NOESY, HSQC and HMBC.

In the third part, are described the results accomplished by 2-(4-carboxyaminophenyl)porphyrins as dyes in DSSC devices. The performance of these derivatives was always compared with a reference cell, containing N719 and values of power conversion efficiencies of about 30% of the more conventional Ru(II)-sensitizer N719 was achieved.

Índice	i
Abreviaturas e Símbolos	iii
Capítulo 1	1
1. Introdução	3
1.1 Porfirinas	3
1.2 Nomenclatura	4
1.3 Aromaticidade do macrociclo porfirínico	5
1.4 Caraterísticas espectroscópicas das porfirinas	6
1.5 Reatividade do macrociclo porfirínico	8
1.6 Métodos de síntese de porfirinas <i>meso</i> -tetrassubstituídas simétricas	9
1.7 Funcionalização de posições β -pirrólicas com o grupo nitro/amino	12
1.8 Reação de aminação de Buchwald-Hartwig	13
1.9 Aplicação da reação de aminação em condições de Buchwald-Hartwig à química das porfirinas	18
1.10 Células solares	24
1.11 Células solares sensibilizadas por corante (DSSCs)	26
1.12 Aplicação de porfirinas em DSSCs	28
Capítulo 2	37
2. Síntese de macrociclos porfirínicos com caráter dador-aceitador de eletrões	39

2.1	Preparação das 2-(4-carboxiaminofenil)porfirinas 8a,b	43
2.1.1	Síntese do (2-amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel(II) 5	43
2.1.2	Reação entre (2-amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel(II) 5 e 4-iodobenzoato de metilo	45
2.2	Síntese de <i>N</i> -(4-carboxifenil)quinolino[2,3,4- <i>at</i>]porfirinas 11a,b	55
2.3	Síntese de 2-(3,5-dicarboxiaminofenil)porfirinas 14a,b	69
2.3.1	Reação entre (2-amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel(II) 5 e 5-bromoisoftalato de dimetilo	69
2.4	Síntese da <i>N</i> -(3,5-dicarboxifenil)quinolino[2,3,4- <i>at</i>]porfirina 17a	80
Capítulo 3		91
3.	Aplicação de macrociclos porfirínicos com caráter dador-aceitador de elétrons em DSSCs	93
Capítulo 4		99
4.	Conclusão e trabalho futuro	101
Capítulo 5		103
5.	Secção experimental	105
5.1	Síntese de derivados porfirínicos com caráter dador-aceitador de elétrons	107
5.2	Preparação das DSSCs	127
Capítulo 6		131
6.	Referências	133

δ - desvio químico

ϵ - absorvidade molar

η - rendimento

η_{PSSC} - eficiência de conversão

λ - comprimento de onda

λ_{int} - comprimento de onda resultante da interseção dos espectros de absorção e emissão normalizados

A - absorvância

AM - coeficiente ar massa (do inglês *air mass coefficient*)

Ar - arilo

BC - banda de condução

BINAP - 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo

COSY - espectro bidimensional de correlação espectroscópica homonuclear (do inglês *homonuclear correlated spectroscopy*)

Cu(II)-2-NO₂-TPP - (2-nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)cobre(II)

CV - voltametria cíclica (do inglês *cyclic voltammetry*)

d - duplete

dba - dibenzilidenoacetona

dd - duplo duplete

DDQ - 2,3-diciano-5,6-diclorobenzoquinona

DMF - *N,N*-dimetilformamida

DMSO - dimetilsulfóxido

dppf - 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno

DSSC - célula solar sensibilizada por corante (do inglês *dye-sensitized solar cell*)

E - potencial redox

ESI - ionização por electrospray (do inglês *electrospray ionization*)

FF - fator de forma (do inglês *fill factor*)

FTO - óxido de titânio dopado com flúor (do inglês *fluorine-doped tin oxide*)

HMBC - correlação espectroscópica heteronuclear a longa distância (do inglês *heteronuclear multiple-bond correlation*)

H-*m,p*-Ph - prótons *meta* e *para* do grupo fenilo das posições *meso* do macrociclo porfirínico

HOMO - orbital molecular ocupada de maior energia (do inglês *highest occupied molecular orbital*)

H-*o*-Ph - prótons *orto* do grupo fenilo das posições *meso* do macrociclo porfirínico

HRMS - espectrometria de massa de alta resolução (do inglês *high resolution mass spectrometry*)

HSQC - correlação espectroscópica heteronuclear (do inglês *heteronuclear single-quantum correlation*)

H- β - prótons β -pirrólicos

int. rel. - intensidade relativa

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

I-V - medida de corrente em função da tensão

J - constante de acoplamento

J_{sc} - densidade de corrente de curto-circuito (do inglês *short circuit current density*)

L - ligando

LUMO - orbital molecular desocupada de menor energia (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*)

m - multiplete

M - íão metálico

(M⁺•) - íão molecular

MALDI - ionização por desorção por laser assistida por matriz (do inglês *matrix-assisted laser desorption ionization*)

(M+H)⁺ - íão molecular protonado

MPor - metaloporfirina

MS - espectrometria de massa (do inglês *mass spectrometry*)

m/z - razão massa/carga

N719 - Ruthenizer 535-bis-TBA

Ni(II)-2-NH₂-TPP - (2-amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel(II)

Ni(II)-2-NO₂-TPP - (2-nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel(II)

NOESY - correlação espectroscópica de efeito nuclear de Overhauser (do inglês *nuclear Overhauser effect spectroscopy*)

2-NO₂-TPP - 2-nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirina

PDT - terapia fotodinâmica (do inglês *photodynamic therapy*)

Ph - fenilo

Por - porfirina

Py - piridina

rac-BINAP - *rac*-2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo

RMN - espectroscopia de ressonância magnética nuclear

RMN de ¹H - espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton

RMN de ¹³C - espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono

s - singuleto

SHE - elétron padrão de hidrogénio (do inglês *standard hydrogen electrode*)

sl - singuleto largo

t - tripleto

temp. amb. - temperatura ambiente

TFA - ácido trifluoroacético

THF - tetra-hidrofurano

TLC - cromatografia em camada fina (do inglês *thin layer chromatography*)

TMS - tetrametilsilano

TOF - analisador de tempo de voo (do inglês *time-of-flight*)

TPP - 5,10,15,20-tetrafenilporfirina

UV-vis - espectrofotometria de ultravioleta-visível

V_{oc} - tensão em circuito aberto (do inglês *open circuit voltage*)

XPhos - 2-diciclo-hexilfosfino-2',4',6'-tri-isopropilbifenilo

CAPÍTULO 1

Introdução

1. Introdução

1.1. Porfirinas

A palavra porfirina tem origem Grega e deriva da palavra *porphura* que é usada para descrever a cor púrpura, sendo esta a cor característica de grande parte das porfirinas naturais.¹ Esta cor deve-se ao facto das porfirinas absorverem fortemente luz a comprimentos de onda em torno dos 400 nm.

O macrociclo porfirínico é construído por 4 anéis de tipo pirrol ligados entre si por pontes metínicas, e cuja estrutura base está representada na **Figura 1**.

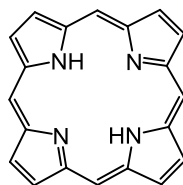


Figura 1 - Estrutura do núcleo porfirínico.

As porfirinas e análogos são pigmentos que estão envolvidos em importantes funções biológicas, como é o caso do grupo heme e das clorofilas (**Figura 2**). A estrutura base do grupo heme é o complexo de ferro(II) da protoporfirina IX, e quando está presente na hemoglobina e mioglobina é responsável pelo transporte e armazenamento de oxigénio. No caso das clorofilas, envolvidas em processos fotossintéticos, o núcleo apresenta uma unidade pirrólica reduzida (composto de tipo clorina) e encontra-se complexado com o ião magnésio(II).

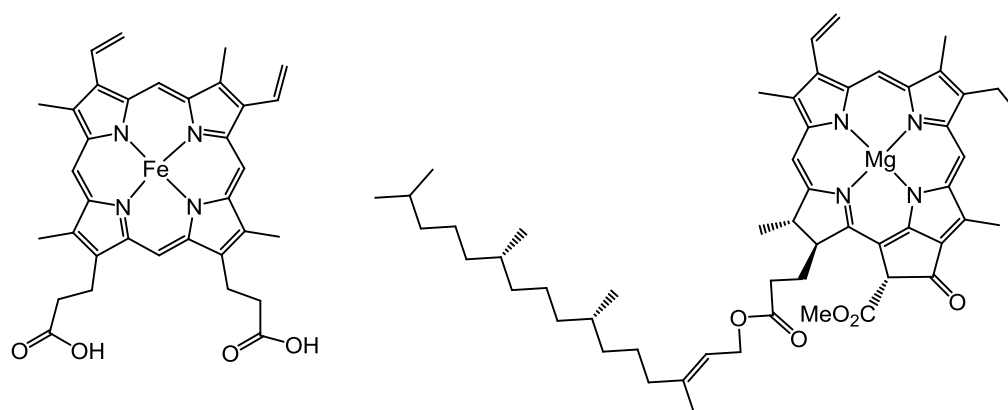


Figura 2 - Estruturas do grupo heme e da clorofila a.

1.2 Nomenclatura

Como em todas as moléculas orgânicas, surgiu a necessidade de criar um sistema de identificação para as porfirinas. O primeiro sistema de nomenclatura foi proposto por Hans Fischer durante as suas pesquisas na identificação do grupo heme e da clorofila. Segundo Hans Fischer, os quatro anéis de tipo pirrol devem ser designados pelas letras A, B, C e D, as posições *meso* pelas letras gregas α , β , γ e δ e as posições β -pirrólicas devem ser numeradas de 1 a 8 (**Figura 3**).

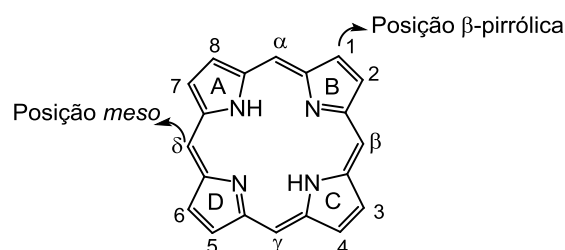


Figura 3 - Sistema de numeração do macrociclo porfirínico proposto por Hans Fischer.¹

Ao longo do tempo com o aparecimento de moléculas com estruturas cada vez mais complexas, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) propôs um sistema de numeração que considerasse todos os átomos do macrociclo, como se pode observar na **Figura 4**.

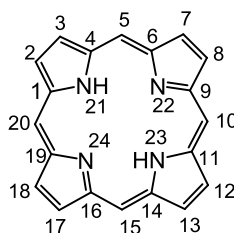


Figura 4 - Nomenclatura proposta pela IUPAC.

Quando o macrociclo porfirínico possui substituintes, a IUPAC propõe que a nova numeração seja feita a partir do carbono do macrociclo a que se encontram ligados e que a contagem seja feita em expoente (**Figura 5**).

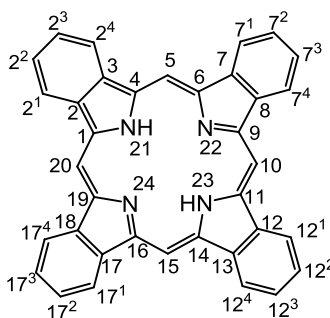


Figura 5 - Nomenclatura proposta pela IUPAC para substituintes em compostos tetrapirrólicos.

1.3 Aromaticidade do macrociclo porfirínico

O macrociclo porfirínico é um sistema aromático altamente conjugado que possui vinte e dois elétrons π . Apesar deste número de elétrons satisfazer a regra de Hückel ($4n + 2 = 22$, $n = 5$), apenas dezoito deles ($n = 4$) participam na deslocalização eletrônica como se pode observar nas estruturas de ressonância apresentadas na **Figura 6**.

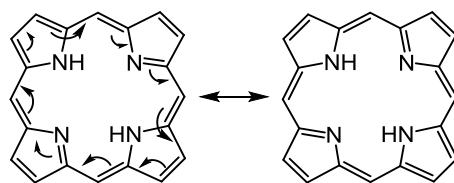


Figura 6 - Deslocalização eletrónica no macrociclo porfirínico.

Este facto é o principal responsável por compostos análogos às porfirinas, como é o caso das suas formas reduzidas clorinas, bacterioclorinas e isobacterioclorinas (**Figura 7**) serem ainda moléculas aromáticas. As clorinas apresentam na sua estrutura um anel de tipo pirrol com dois centros sp^3 , enquanto que nas bacterioclorinas e nas isobacterioclorinas estão presentes dois anéis de tipo pirrol com centros sp^3 em posições opostas ou adjacentes, respetivamente.¹

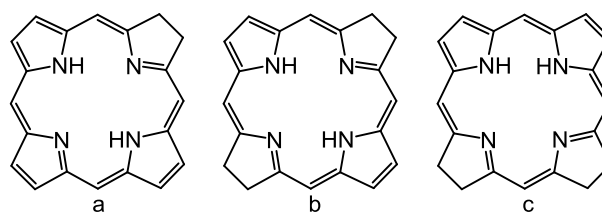


Figura 7 - Diferentes tipos de macrociclos tetrapirrólicos (a- clorina, b- bacterioclorina, c- isobacterioclorina).

1.4 Características espectroscópicas das porfirinas

A aromaticidade do macrociclo tetrapirrólico é facilmente comprovada através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Nas porfirinas, os sinais correspondentes aos prótons internos *NH* surgem a desvios químicos entre -2 e -4 ppm, isto é, aparecem a campos altos, enquanto que os prótons β -pirrólicos (δ 8-9 ppm) e os *meso* (δ 10-11 ppm) surgem numa região de campos mais baixos. Isto deve-se ao efeito desprotetor provocado pela corrente eletrónica gerada pelos eletrões π no exterior do anel e o efeito protetor no seu interior.¹

Sendo a porfirina um composto corado, devido à sua elevada conjugação, apresenta um espectro de absorção que é caracterizado por uma banda de forte intensidade localizada por volta

dos 400 nm, designada por banda Soret, e em geral por quatro bandas de absorção de menor intensidade localizadas entre os 500-650 nm, denominadas por bandas Q (**Figura 8**).¹

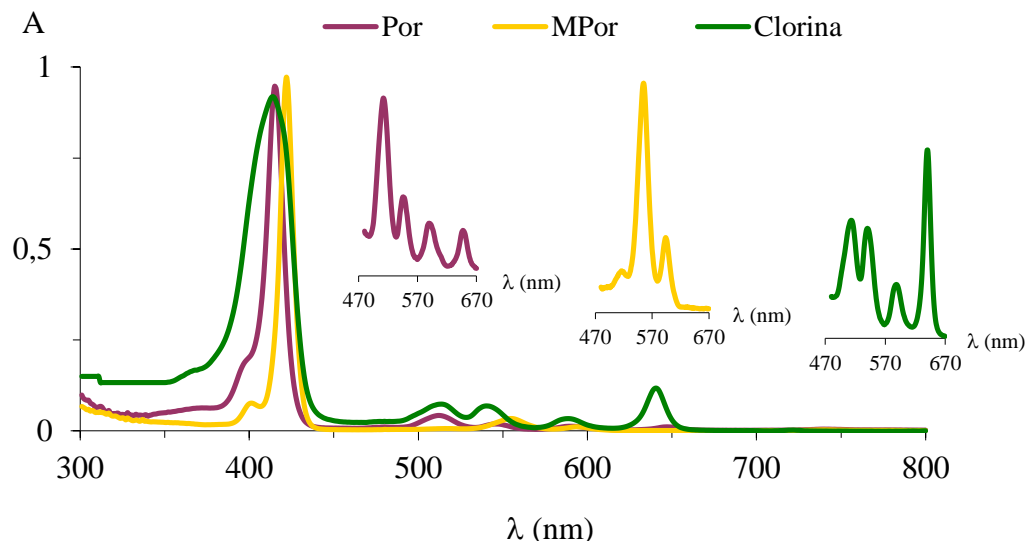


Figura 8 - Espectros de absorção de macrociclos tetrapirrólicos.²

A banda de Soret sendo característica da deslocalização dos dezoito eletrões π , mantém-se em todos os espectros de absorção. O número e a intensidade das bandas Q está relacionado com o facto do macrociclo estar na forma livre ou complexado e com os substituintes presentes nas posições β -pirrólicas e *meso*. Assim, quando as porfirinas estão complexadas com iões metálicos, como por exemplo com o ião Zn(II) (**Figura 9**), os seus espectros de visível apenas apresentam, de um modo geral, duas bandas Q (**Figura 8**).

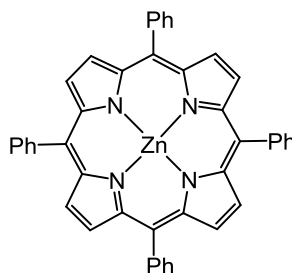


Figura 9 - Macrociclo tetrapirrólico *meso*-substituído complexado com o ião Zn(II).

Como se pode verificar também a título de exemplo na **Figura 8**, as clorinas apresentam a última banda Q na região dos 650 nm muito mais intensa que a correspondente banda nas porfirinas, enquanto as bacterioclorinas apresentam uma banda de elevada absorção na zona dos 700-750 nm. As isobacterioclorinas apresentam três bandas Q na zona dos 500-600 nm, e uma banda pouco intensa na região dos 650 nm.

1.5 Reatividade do macrociclo porfirínico

Sendo as porfirinas compostos aromáticos, estas sofrem reações de substituição aromática eletrofílica: nitração, halogenação, sulfonação, formilação, alquilação e acilação de Friedel-Crafts.³

Para além deste tipo de reações, as porfirinas também estão envolvidas em reações ácido-base. Uma outra reação importante, é a sua capacidade de coordenar com iões metálicos e que em muito condiciona o local onde ocorrem outras transformações.

As porfirinas apresentam dois locais diferentes onde pode ocorrer substituição eletrofílica: as posições β -pirrólicas e *meso*. Através do controlo da eletronegatividade da porfirina é possível prever em que posição se pretende que ocorra a reação. Por exemplo, a introdução de iões metálicos como Mg(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II) e Pd(II) induzem uma maior eletronegatividade no anel ocorrendo a substituição eletrofílica nas posições *meso*. Enquanto que as porfirinas na forma livre ou complexadas com metais mais eletronegativos, como é o caso do Sn(IV), sofrem reações de substituição eletrofílica nas posições β -pirrólicas.¹

O macrociclo porfirínico também pode estar sujeito a reações de substituição nucleofílica, redução, oxidação e cicloadição.¹

Nesta tese serão agora abordadas metodologias utilizadas na síntese de porfirinas *meso*-tetrassubstituídas simétricas, substituição aromática eletrofílica na posição β -pirrólica para introdução de um grupo nitro e estratégias de redução a grupo amino. Por último, será dada ênfase à reação de arilação catalisada por paládio em condições de Buchwald.

1.6 Métodos de síntese de porfirinas *meso*-tetrassubstituídas simétricas

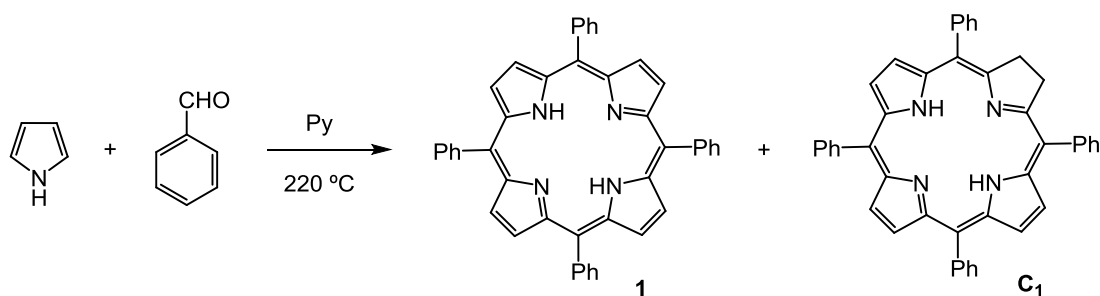
Como já foi referido, em 1929 Hans Fischer foi o pioneiro na síntese do grupo heme, estudo responsável pela atribuição do prémio Nobel da Química em 1930, e desde então, têm sido desenvolvidas diferentes vias sintéticas para preparar macrociclos porfirínicos, uma vez que estes são, de um modo geral, obtidos com baixos rendimentos.¹

Por norma o princípio básico para a síntese de porfirinas *meso*-substituídas consiste na condensação de um ou mais aldeídos e pirrol em condições ácidas, seguida da oxidação do porfirinogénio à respetiva porfirina.

Visto que neste trabalho o material porfirínico de partida é a 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (TPP), abordar-se-ão apenas alguns processos sintéticos para a obtenção de porfirinas *meso*-tetrassubstituídas simétricas.

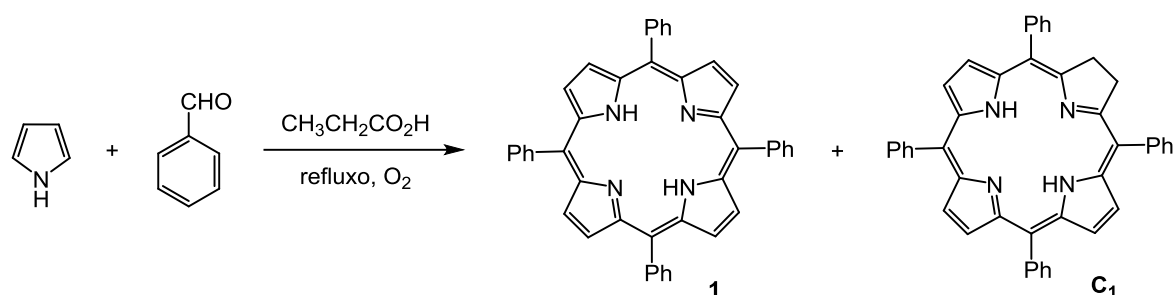
Um dos métodos mais utilizados na síntese de porfirinas *meso*-tetrassubstituídas simétricas é a reação de condensação de pirrol com aldeídos aromáticos ou alifáticos.

A primeira referência à preparação de porfirinas *meso*-tetrassubstituídas aparece em 1935, e deve-se a Rothemund. Este investigador fez reagir acetaldeído e pirrol em metanol preparando assim a 5,10,15,20-tetrametilporfirina.^{4,5} Recorrendo a outros aldeídos, Rothemund conseguiu sintetizar diferentes porfirinas, entre elas a TPP **1**, por aquecimento de pirrol e benzaldeído, em piridina (Py), a 220 °C durante 48 horas e em condições anaeróbias (**Esquema 1**).



Esquema 1

O rendimento da síntese da TPP obtido pelo método de Rothemund foi extremamente baixo (5%), e esta encontrava-se ainda contaminada pela correspondente clorina (C₁).⁶ Isso levou a novos estudos para obtenção de condições reacionais mais favoráveis. Na década de 60, Adler e Longo propuseram novas condições reacionais e que consistiam no refluxo de pirrol e benzaldeído em ácido propanóico, durante 30 minutos e na presença de ar (**Esquema 2**),⁷ tendo a TPP, por este método, sido obtida com um rendimento superior, na ordem dos 20%. No entanto, a sua purificação revelou-se difícil, uma vez que a porfirina continuava contaminada com a respetiva clorina.

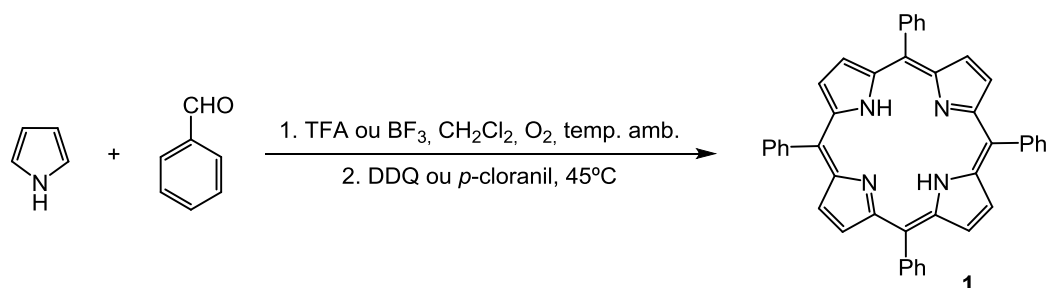


Esquema 2

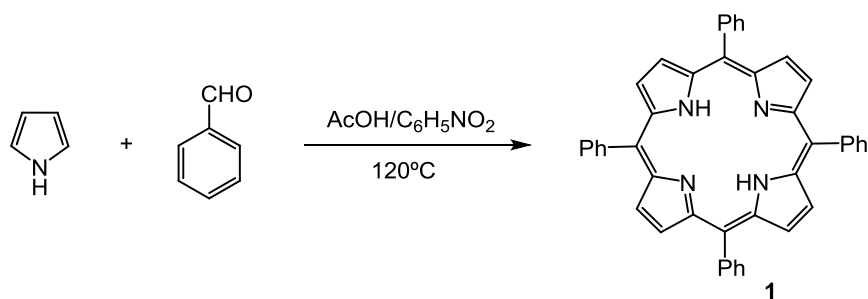
Em 1985, Rocha Gonsalves e colaboradores descreveram uma nova rota sintética para a formação de *meso*-tetra-alquiporfirinas. Este método envolve duas etapas. Na primeira o pirrol e o aldeído alifático são condensados numa solução de tetracloreto de carbono na presença de ácido trifluoroacético (TFA) a 60 °C, resultando na formação do porfirinogénio. Na segunda, o porfirinogénio é oxidado por adição de 2,3-diciano-5,6-diclorobenzoquinona (DDQ) obtendo-se a porfirina desejada com um rendimento de 18% e sem estar contaminada pela clorina correspondente.⁸

No mesmo período, Lindsey estendeu esta abordagem para sintetizar *meso*-tetra-arilporfirinas; a reação ocorre entre o pirrol e aldeídos aromáticos em diclorometano, à temperatura ambiente, durante 30 a 60 minutos, usando como catalisador o TFA ou trifluoreto de boro, de que resulta a formação do porfirinogénio, seguindo-se a sua oxidação à correspondente porfirina através da utilização de DDQ ou *p*-cloranil, em quantidades estequiométricas (**Esquema 3**).^{9,10} Deste modo, após purificação da mistura reacional é possível

obter a TPP com um rendimento de 35%, e sem esta estar contaminada com a respetiva clorina. Além dos rendimentos de síntese terem sido significativamente aumentados este método apresenta outras vantagens, mas também algumas desvantagens. Se por um lado, as condições reacionais permitem usar a maioria dos aldeídos, mesmo os mais sensíveis, por outro, as técnicas de separação e a quantidade de agente oxidante usado neste método tornam-no dispendioso. Foi então necessário procurar novos métodos que permitissem simplificar e otimizar os processos sintéticos.

**Esquema 3**

Então, em 1991, Rocha Gonsalves demonstrou que se podiam preparar porfirinas num só passo através da utilização de uma mistura de ácido acético ou ácido propanóico e nitrobenzeno, atuando este último também como agente oxidante, o que evita o aparecimento de clorina como contaminante, facilitando desse modo a purificação (**Esquema 4**);¹¹ adicionalmente, em algumas situações o macrociclo porfirínico precipita no meio reacional. De salientar, que este irá ser o método seguido para sintetizar o material porfirínico de partida, a TPP 1.

**Esquema 4**

1.7 Funcionalização de posições β -pirrólicas com o grupo nitro/amino

O (2-amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel(II), Ni(II)-2-NH₂-TPP, é uma porfirina chave para o desencadear de diversas reações^{3,12} e a porfirina base para os vários resultados apresentados ao longo desta tese. Assim sendo, de seguida, será descrito muito brevemente uma das rotas sintéticas mais utilizada para a sua obtenção, e posteriormente, serão feitas algumas considerações gerais sobre a reação de aminação em condições de Buchwald-Hartwig e reação de ciclização, sendo apresentados alguns casos aplicados a porfirinas.

- **Síntese de β -nitro-tetra-arilporfirinas**

Os procedimentos para que ocorra a nitração de porfirinas numa das posições β -pirrólicas têm sido efetuados recorrendo ao uso de metaloporfirinas, comportando iões Cu(II) ou Ni(II). De facto, as tentativas para nitrar porfirinas na forma de base livre, como a TPP, usando uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico, levaram ao isolamento da 2-nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirina (2-NO₂-TPP) com rendimento baixo.¹² Nas reações de nitração de metaloporfirinas têm sido usados os seguintes agentes de nitração: tetrafluoroborato de nitrónio em piridina, nitrato de cobre numa mistura de clorofórmio, ácido acético e anidrido acético, nitrato de lítio numa mistura de clorofórmio, anidrido acético e ácido acético a 40 °C, nitrato de prata e iodo, ácido nítrico e acético e, mais recentemente, N₂O₄.^{3b,12-15}

A TPP nitrada na posição β -pirrólica, pode ser envolvida em reações de complexação e descomplexação do macrociclo e ainda pode ser sujeita à reação de redução do grupo nitro a grupo amino, sendo este último um excelente grupo funcional para posterior derivatização do macrociclo. Na **Figura 10**, encontram-se ilustrados os tipos e locais onde podem ocorrer algumas das transformações no macrociclo.

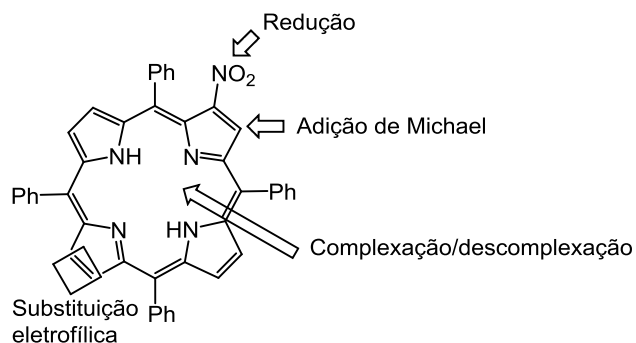


Figura 10 - Localização de possíveis transformações da 2-nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirina.^{3b}

- **Redução do grupo nitro a grupo amino**

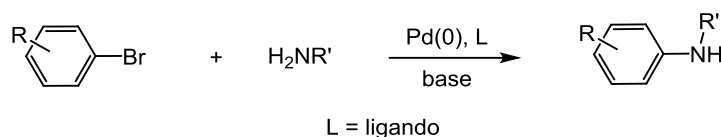
Os complexos de Cu(II) e Ni(II) de 2-nitroporfinas podem ser reduzidos aos correspondentes 2-aminoporfinatos. Para esta redução, os agentes redutores mais utilizados são cloreto de estanho em ácido clorídrico concentrado, boro-hidreto de sódio na presença de paládio em carvão ativado e estanho em pó em ácido clorídrico.^{12,16} Esta reação de redução pode ser aplicada ao complexo de Ni(II) da TPP funcionalizada com o grupo nitro originando o correspondente derivado amino. Esta porfirina é um composto chave nesta tese, uma vez que ela é o reagente de partida para as reações de aminação de Buchwald-Hartwig que foram realizadas.

1.8 Reação de aminação de Buchwald-Hartwig

As reações de aminação de sistemas aromáticos catalisadas por espécies metálicas tem grande importância em síntese orgânica, e as reações de Ullmann¹⁷ e de Buchwald-Hartwig são alguns exemplos desse tipo de reações, onde se utilizam Cu(I) e Pd(0), respetivamente.

Neste trabalho pretendeu-se sintetizar compostos com ligação carbono-heteroátomo C-N, e para tal, foi usada a metodologia proposta por Buchwald e Hartwig.

A reação de aminação de Buchwald-Hartwig é descrita como sendo o acoplamento catalisado por paládio entre haletos de arilo e aminas, na presença de um ligando e de uma base (**Esquema 5**).¹⁸⁻²⁰



Esquema 5

- **A evolução das fosfinas**

A escolha correta do ligando é de extrema importância pois é das suas propriedades eletrônicas e efeitos estereo que depende o sucesso de cada um dos passos catalíticos.

Não obstante existirem vários tipos de ligandos,²¹ mas de forma a contextualizar a reação de aminação de Buchwald-Hartwig no trabalho a desenvolver, abordar-se-ão apenas ligandos baseados em fosfina.

Tudo começou, quando em 1983, Kosugi, Kameyana e Migita descreveram a formação de uma ligação carbono-azoto intermolecular através do acoplamento catalisado por paládio de brometos de arilo com amidas de estanho.²² No entanto, esta nova metodologia mostrou-se inviável porque os compostos de azoto usados eram termicamente instáveis e os derivados de estanho são reconhecidos pelo seu elevado grau de toxicidade.²³

De modo a suprimir o uso de derivados de estanho, devido aos problemas apresentados anteriormente, Buchwald²⁴ e Hartwig²⁵ mostraram, em trabalhos independentes, que a formação de ligação carbono-azoto pode ser obtida através do acoplamento entre brometos de arilo e aminas com recurso ao sistema catalítico Pd(0)/P(*o*-Tol)₃. No entanto, este método também se mostrou pouco interessante, pois ocorreu a eliminação do H-β devido ao uso de ligandos monodentados; isto é, ligandos que se coordenam apenas por um átomo ao elemento central.²⁶

O uso de fosfinas bidentadas - ligando que se coordena através de dois átomos de fósforo ao elemento central -,²⁶ permitiu com sucesso o acoplamento catalisado por paládio de brometos de arilo com aminas primárias.

Buchwald,²⁷ usou o sistema catalítico constituído pela fosfina bidentada [2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo] (BINAP) (**Figura 11**) e por dibenzilidenoacetona (dba), na presença do *terc*-butóxido de potássio, e Hartwig verificou que o catalisador de paládio possuindo como ligando 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (dppf) (**Figura 11**) apresentou bons resultados no que toca a reações envolvendo aminas primárias e haletos de arilo deficientes em eletrões.²⁶

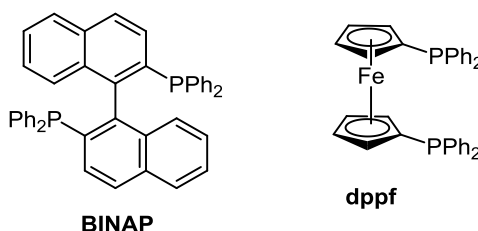


Figura 11 - Estruturas BINAP²⁷ e dppf²⁶.

Através de estudos mecanísticos comprovou-se que a eficiência das fosfinas bidentadas, face às monodentadas, reside essencialmente no número de coordenação e geometria que conferem ao paládio, e não no impedimento estérico que lhes é intrínseco. Assim, no seu ciclo catalítico ocorre a formação de espécies tetracoordenada, ao invés de tricoordenadas como se formam com ligandos monodentados, que ao não disponibilizarem lugar de coordenação para o hidrogénio impedem a ocorrência de eliminação do H-β.²⁶ E deste modo, o produto final é sempre um composto contendo uma ligação C-N.

O recurso a ligandos bidentados permite o acoplamento de brometos de arilo a qualquer tipo de amina. No entanto, quando são usados derivados de cloro o mesmo não acontece devido à sua baixa reatividade. Em 1998, Buchwald recorreu pela primeira vez a ligandos monodentados comportando na sua estrutura um grupo bifenilo.²⁸ O ligando que mais se sobressaiu foi o 2-diciclo-hexilfosfino-2',4',6'-tri-isopropilbifenilo (XPhos),²⁹ representado na

Figura 12, que por ser volumoso apresenta um elevado impedimento estérico impedindo a eliminação do H-β, além de possuir uma boa capacidade de doar elétrons, que facilita o passo de adição oxidativa, permitindo que o acoplamento de aminas a compostos de baixa reatividade seja eficaz.^{26,27}

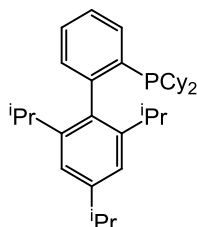


Figura 12 - Estrutura do ligando XPhos.²⁹

Em 2012, Hao *et al.* desenvolveram o complexo 2-mesitilindenil-diciclo-hexilfosfina (**Figura 13**) que permite o acoplamento de cloretos de arilo e aminas com rendimento semelhante ao dba.³⁰

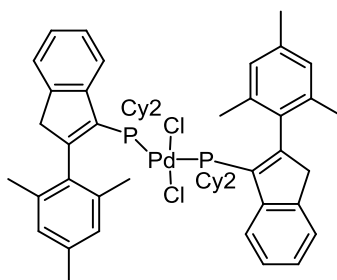
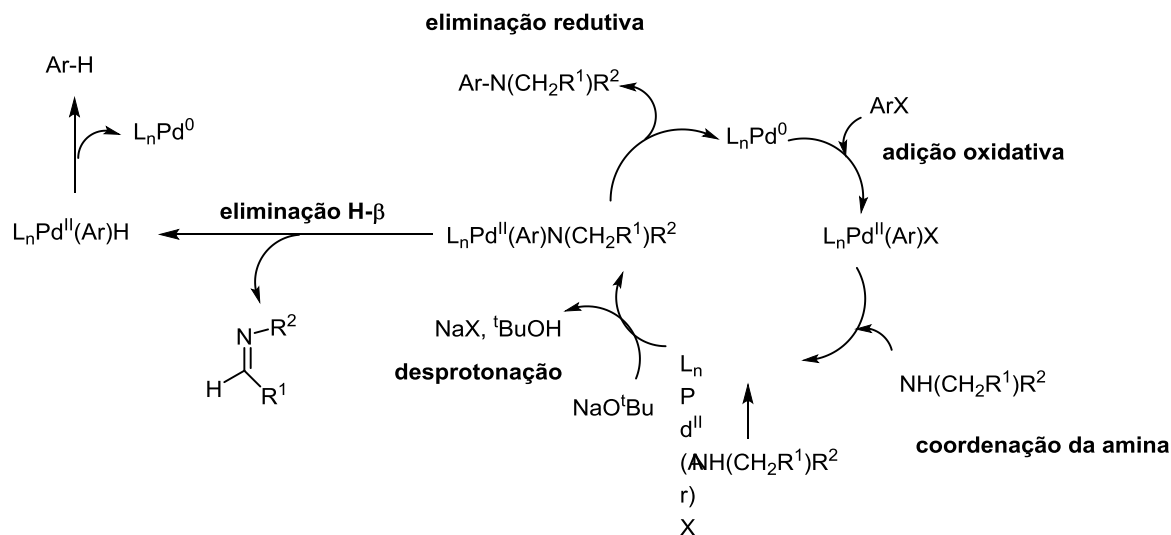


Figura 13 - Estrutura do complexo 2-mesitilindenil-diciclo-hexilfosfina usado por Hao e colaboradores.³⁰

- **Considerações mecanísticas**

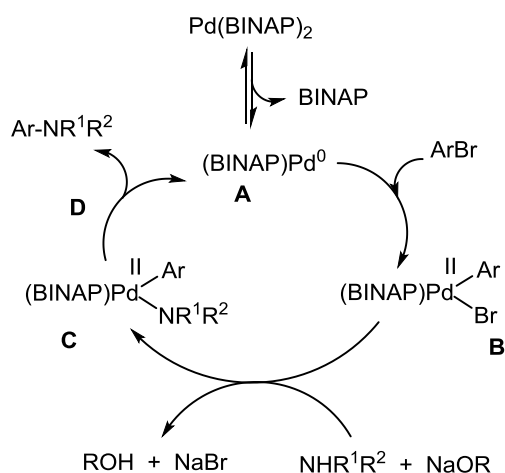
Em relação ao mecanismo geral da reação de aminação em condições de Buchwald-Hartwig este compreende três etapas, como se vê no **Esquema 6**: *a*) adição oxidativa do haleto de arilo (ArX) ao complexo de paládio, $[L_nPd^0]$ resultante do precursor de paládio, oxidando o Pd(0) a Pd(II); *b*) coordenação da amina ao complexo $[L_nPd^{II}(Ar)X]$ e posterior remoção de um próton por parte da base que resulta na formação da espécie de paládio $[L_nPd^{II}(Ar)N(CH_2R^1)R^2]$

e c) formação da arilamina pretendida por eliminação redutiva e regeneração do Pd(0). Por vezes, ocorre simultaneamente eliminação H-β que resulta na formação do complexo $[L_nPd^{II}(Ar)H]$ e de uma imina que ao ser reduzida origina o respetivo areno. Esta reação tende a acontecer quando se usam haletos de arilo sacadores de eletrões uma vez que, complexos de paládio deficientes em eletrões são mais suscetíveis de sofrer eliminação redutiva.³¹



Esquema 6

Em relação às difosfinas, Buchwald e Hartwig comprovaram em conjunto, através do uso do sistema catalítico $[Pd_2(dba_3)]/BINAP$ (**Esquema 7**)³² que a espécie cataliticamente ativa se trata do complexo $[Pd(BINAP)]$ **A** gerado a partir de $[Pd(BINAP)_2]$ por dissociação de BINAP, e também que esta última, apesar de estar em equilíbrio com a espécie **A**, não está envolvida no ciclo catalítico. Posteriormente, dá-se a adição oxidativa do haleto de arilo à espécie **A** que resulta na formação da espécie tetracoordenada $[Pd(BINAP)(Ar)(Br)]$ **B**. A este novo intermediário coordena-se a amina, que é desprotonada por ação de uma base, originando o complexo de paládio(II) **C**. Para finalizar, a eliminação redutiva leva à libertação da arilamina pretendida e à regeneração do complexo $[Pd(BINAP)]$.³²



Esquema 7

De uma forma geral, pode-se dizer que para a reação de aminação de Buchwald-Hartwig ocorrer com sucesso é necessário um ligando que aumente a densidade eletrônica do paládio para facilitar a adição oxidativa, mas ao mesmo tempo que impeça a eliminação do H-β. Como já foi referido o primeiro ligando a ser usado foi o P(*o*-Tol)₃, seguindo-se o BINAP e o dppf, sendo estes dois exemplos ainda dos mais usados nos dias de hoje.²¹ Em relação à fonte de paládio, temos os complexos de Pd(0), sendo os mais utilizados o Pd(dba)₃, o Pd(dba)₂, e o seu precursor Pd(OAc)₂. As bases mais usadas são o *tert*-butóxido de sódio e o *tert*-butóxido de potássio, mas quando os substratos possuem grupos funcionais lábeis é usual recorrer-se a bases mais fracas como K₃PO₄, Cs₂CO₃, K₂CO₃, entre outras.²⁴ E no caso dos solventes a sua importância passa pela estabilização do ciclo catalítico, para além da dissolução dos reagentes, pelo que o tolueno e o tetra-hidrofurano (THF) são dos mais utilizados.¹⁸

1.9 Aplicação da reação de aminação em condições de Buchwald-Hartwig à química das porfirinas

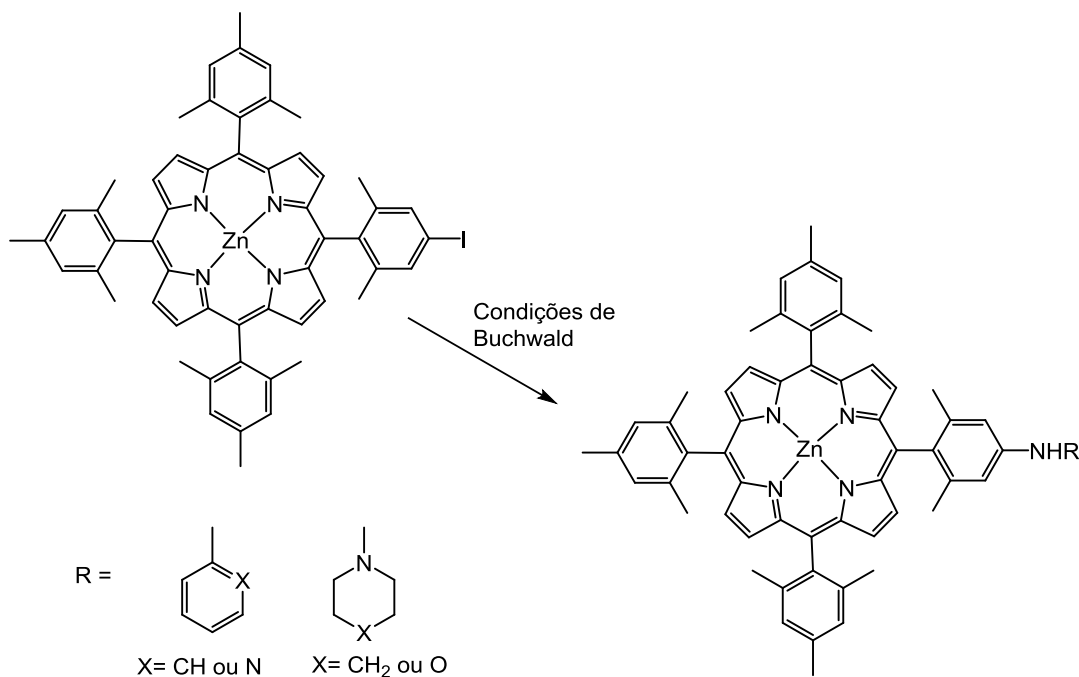
As porfirinas são uma classe de compostos tetrapirrólicos com um vasto número de aplicações. A funcionalização do núcleo porfirínico tem permitido obter um enorme leque de macrociclos com propriedades físico-químicas, eletrônicas e fotofísicas adequadas para que possam ser aplicados em áreas tão diversas como a da catálise, terapia fotodinâmica (PDT),

fotodiagnóstico, dispositivos óticos, sensores químicos e dispositivos fotovoltaicos.³³ Nesta tese apenas será dada relevância à aplicação de porfirinas como corantes em células solares.

A introdução de novos grupos funcionais no macrociclo porfirínico pode envolver rotas sintéticas por vezes complexas e purificações nem sempre fáceis de realizar. Algumas destas desvantagens têm sido contornadas com a introdução da química do paládio. Esta nova metodologia permite a formação de ligações carbono-carbono ou carbono-heteroátomo, podendo ser realizada a baixas concentrações, e talvez o facto mais importante seja a simplicidade dos procedimentos experimentais e a obtenção de rendimentos de síntese em geral elevados.

Nesta tese apenas é feita referência à reação catalisada por paládio que leva à formação de ligação carbono-azoto.³⁴

Embora em 1983²² tenha sido feita a primeira referência à utilização de reações catalisadas por paládio entre haletos de arilo e aminas para a formação de ligações carbono-azoto, só no decorrer do ano 2001 é que estas foram aplicadas pela primeira vez às porfirinas. van Lier descreveu a reação de porfirinas halogenadas, nas posições beta e *meso*, com aminas alifáticas, aromáticas e cíclicas.³⁵ Neste estudo está apenas descrita a influência da escolha do sistema catalítico, não sendo referido o rendimento obtido. A utilização do BINAP resultou no acoplamento de uma porfirina iodada num anel fenilo localizado numa das posições *meso* com 2-aminopiridina, enquanto que o dppf foi utilizado para o acoplamento da mesma porfirina com derivados de anilina e aminas cíclicas, como se encontra representado no **Esquema 8**.³⁵



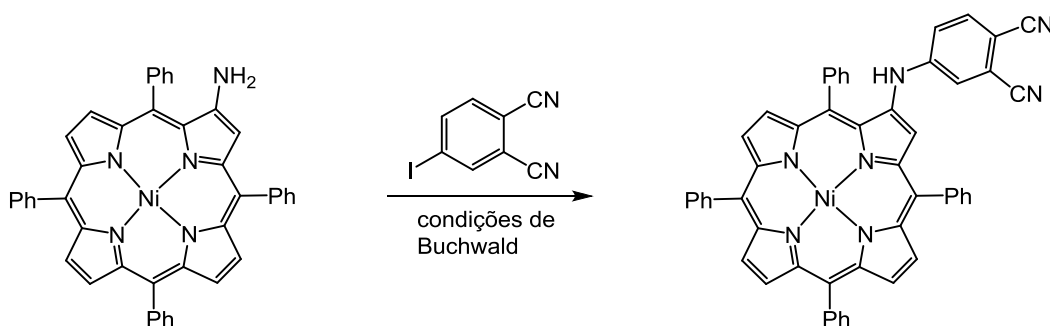
Esquema 8

Depois, seguiram-se dois trabalhos realizados em paralelo por Zhang, em que no primeiro deles ficou demonstrado que a metodologia anterior pode ser utilizada para funcionalizar diretamente as posições *meso*³⁶ e que levou à formação de *meso*-aril e *meso*-alquilaminoporfirinas, e no segundo ficou provada a possibilidade de funcionalização das posições *para* de anéis fenilo localizados na posição *meso* do macrociclo.³⁷

Um trabalho desenvolvido por Suda *et al.* envolvendo a reação de amidas com uma porfirina halogenada na posição *meso* mostrou que a sua eficiência estava relacionada com o tipo de metal presente no interior do macrociclo porfirínico. Suda observou que quando usou Ni(II) como ião metálico central o composto final foi obtido com um rendimento de 85%, enquanto que com Zn(II) o rendimento foi apenas de 55% mas com uma recuperação de 12% da porfirina de partida. Quando recorreu a uma porfirina livre para levar a cabo a reação pretendida, obteve numa mistura de compostos inseparáveis.³⁸

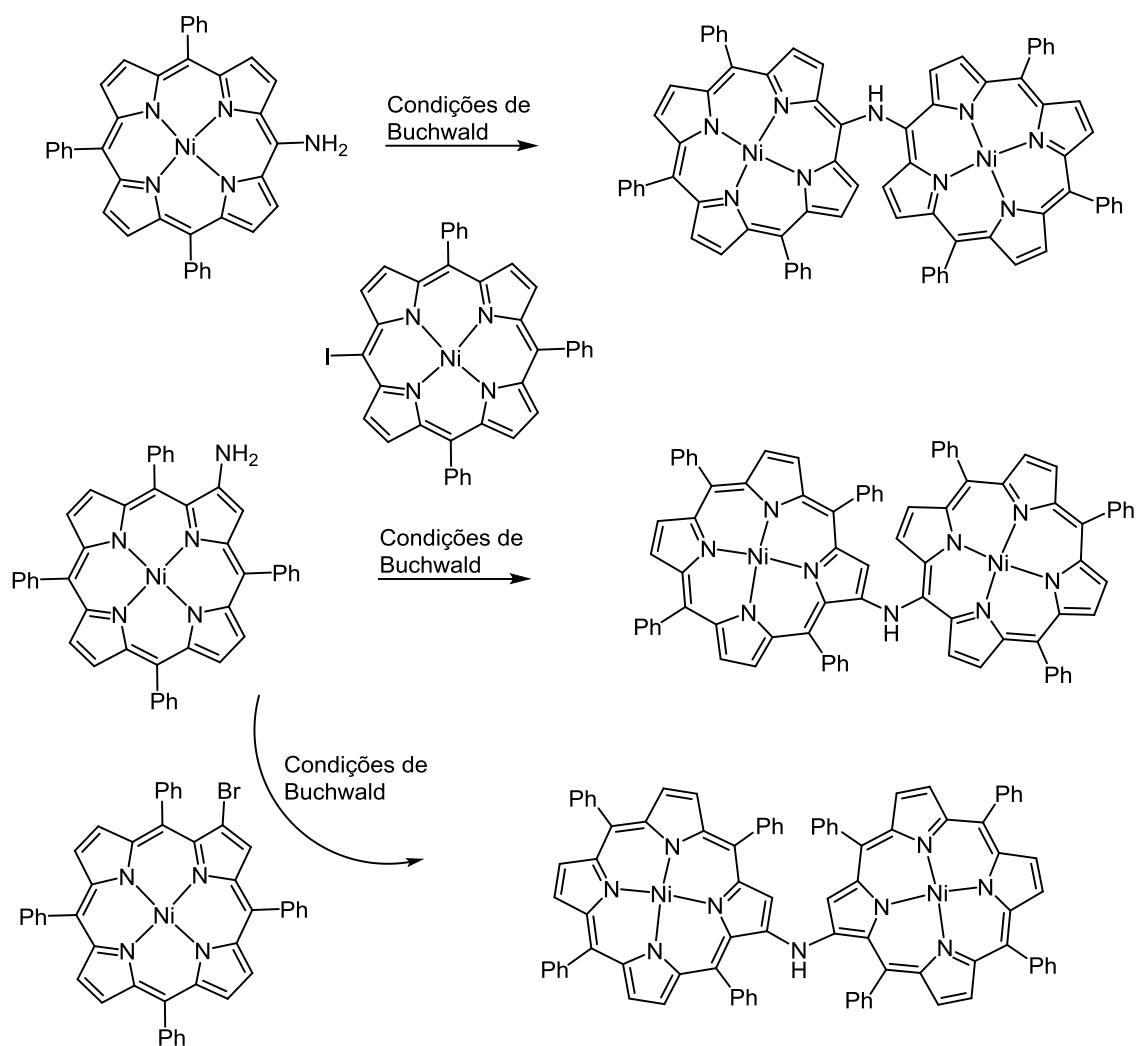
Já em 2007, com o estudo publicado por Zhang que envolveu a reação catalisada por paládio da 2-bromo-5,10,15,20-tetrafenilporfirina com vários tipos de aminas e amidas,³⁹

ressurge a formação de ligações carbono-azoto envolvendo posições β -pirrólicas. Na mesma altura, um estudo do grupo de Química Orgânica da Universidade de Aveiro⁴⁰ que envolveu a reação de acoplamento de uma porfirina com um grupo amino numa posição β com 4-iodoftalonitrilo, em condições de Buchwald, resultou na formação de 4-porfirinilaminoftalonitrilo, como está representado no **Esquema 9**. Este ftalonitrilo foi posteriormente usado para a síntese de díades porfirina-ftalocianina.⁴⁰



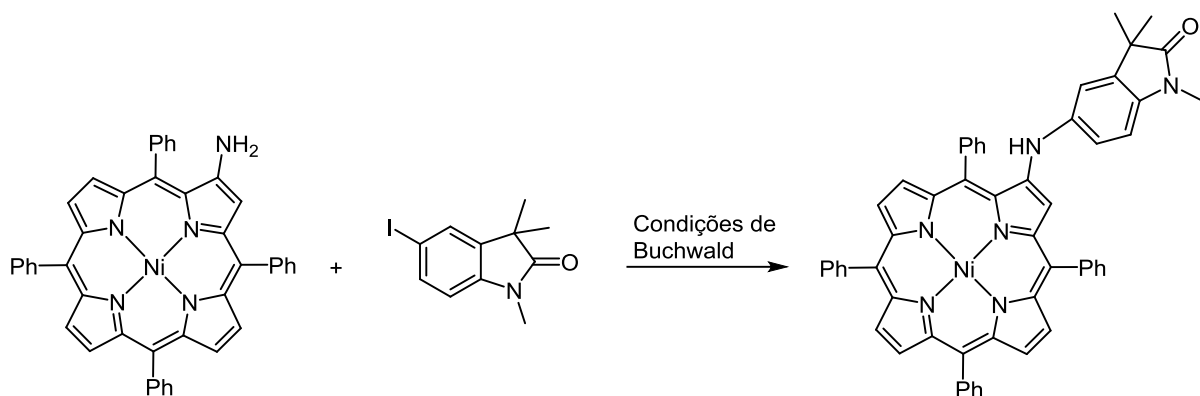
Esquema 9

Mais tarde, em 2011, o mesmo grupo de investigadores descreveu a síntese de diporfirinilaminas em condições de Buchwald. Este grupo decidiu preparar sistemas considerando as diferentes posições de acoplamento possíveis entre as duas unidades porfirínicas: *meso-meso'*, β - β' e *meso*- β (**Esquema 10**),⁴¹ tendo melhorado, inclusivé, as condições reacionais descritas por Arnold e colaboradores.⁴²



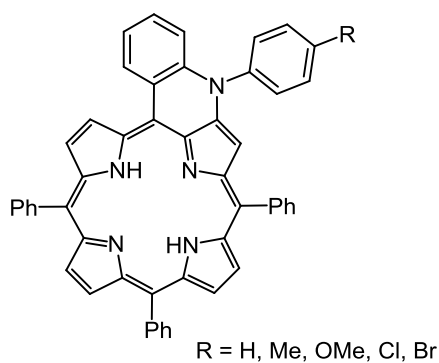
Esquema 10

Num estudo mais recente, de 2012, o mesmo grupo descreveu ainda a síntese de porfirinas acopladas a núcleos de indolin-2-ona, em condições de Buchwald, resultando na formação de conjugados porfirina indolin-2-ona, como se exemplifica no **Esquema 11**.⁴³

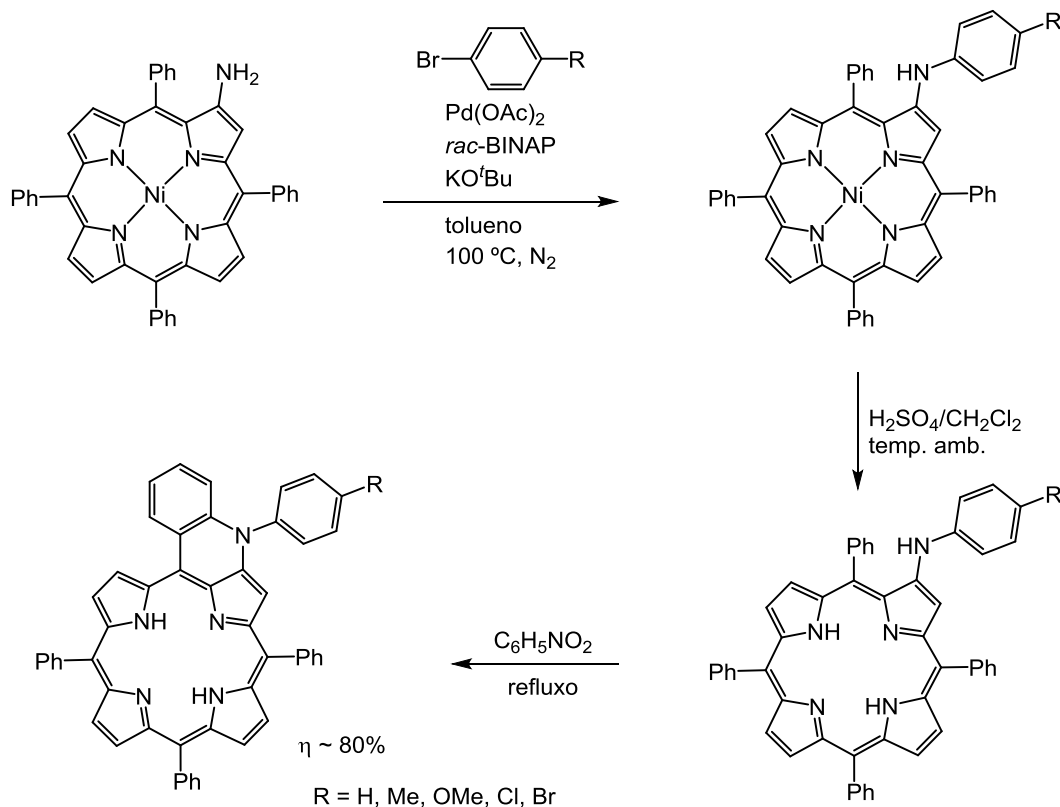
**Esquema 11**

Em 2013, o grupo de investigadores da Universidade de Aveiro estendeu esta metodologia à síntese de porfirinas acopladas a flavonoides em condições de Buchwald, resultando na formação de conjugados porfirina-flavonoide.⁴⁴

Após esta pequena abordagem às reações de aminação catalisadas por paládio em condições de Buchwald-Hartwig,³⁴ far-se-á agora uma descrição pormenorizada da rota sintética utilizada para preparar os compostos porfirínicos de anéis fundidos representados na **Figura 14**, com vista à preparação de derivados com potencial aplicação como corantes para células solares, uma vez que estas moléculas apresentam um espetro de visível com bandas de absorção largas entre 400 e os 700 nm.⁴⁵

**Figura 14** - Estrutura da porfirina com anel fundido.⁴⁵

Estas porfirinas foram preparada através do acoplamento catalisado por paládio da (2-amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel(II) com derivados de bromobenzeno, seguindo-se o processo de descomplexação em meio ácido e finalmente a reação de ciclização oxidativa em nitrobenzeno (**Esquema 12**). A nova série de compostos foi obtida com rendimentos na ordem dos 80%.⁴⁵



Esquema 12

1.10 Células solares

Hoje em dia, a sociedade mundial vive quase exclusivamente à base de combustíveis fósseis como o carvão, petróleo e gás natural que possuem tempo de vida limitado. Outro problema com que o Homem se tem deparado é o elevado preço praticado na venda de petróleo e o aumento das emissões de dióxido de carbono para a atmosfera. Assim sendo, torna-se cada vez mais importante desenvolver tecnologias baseadas em fontes de energia renováveis e não poluentes, ou que não contribuam para a produção de gases do efeito estufa.

Uma alternativa que se tem mostrado promissora para fazer face aos problemas energéticos é a energia solar, opção que tem vindo a ganhar cada vez mais adeptos dado tratar-se de uma fonte de energia limpa. Nas células solares, também conhecidas por células fotovoltaicas, a energia solar é diretamente convertida em energia elétrica sem emissão de dióxido de carbono.

Assim sendo, é necessário otimizar a eficiência energética destes dispositivos, sendo que o seu princípio de funcionamento se assemelha ao processo fotossintético, em que a partir de água e dióxido de carbono as plantas são capazes de converter energia solar em energia química.⁴⁶ Este fenómeno envolve três passos: absorção de luz e excitação eletrónica, transferência de eletrões e separação de cargas.⁴⁷

- **História**

A primeira demonstração do efeito fotovoltaico foi feita em 1839 por Alexandre-Edmond Becquerel. Entende-se por efeito fotovoltaico a capacidade de gerar corrente elétrica sob a influência da luz, ou radiação similar.⁴⁸ Em 1877 foi concebido o primeiro dispositivo fotovoltaico de silício com uma eficiência de 6%, mas só apenas em 1954 foi publicado e se iniciou a produção industrial deste tipo de células.⁴⁹

Inicialmente, as células solares foram utilizadas em sistemas espaciais onde se verificou que ao serem adicionadas ao exterior da nave aumentariam o tempo de permanência da missão espacial no espaço.⁵⁰ Com o passar dos anos, houve melhorias na eficiência e fiabilidade das células solares e como resultado disso a indústria das células fotovoltaicas tem vindo a crescer rapidamente.

Atualmente, o mercado fotovoltaico é dominado pelas células solares de silício onde a eficiência se situa pouco acima dos 20%,⁵¹ e mesmo tendo em conta que o preço do silício está em queda, os altos custos de produção e instalação mantêm-na ainda muito onerosa.⁵²

Como tal, têm-se estudado alternativas mais baratas. Até há pouco tempo atrás, a possibilidade de se utilizarem dispositivos baseados em componentes moleculares para

converter energia solar em eletricidade era uma ilusão, mas nos dias de hoje começa a evidenciar-se como uma realidade.⁵³

- **Células solares perovskite**

Uma alternativa às células de silício são as células solares baseadas em perovskite. O termo perovskite é dado a todos os compostos que têm a fórmula química ABX_3 , em que A representa um catião orgânico, B um ião metálico e X um haleto. O primeiro caso descrito de uma célula solar contendo CH_3NH_3I e PbI_2 , resultando em nanocristais de perovskite ($CH_3NH_3PbI_3$), foi relatado por Miyasaka⁵⁴ e seus colaboradores, em 2009, com uma eficiência de 3,8%, mas a estabilidade do dispositivo foi baixa devido à rápida dissolução da perovskite no solvente orgânico.⁵⁵ Mais tarde, essa eficiência foi aumentada para 6,5% por Park em 2011.⁵⁶

A substituição do eletrólito no estado líquido (I^-/I_3^-) por um no estado sólido resultou num progresso na sua eficiência, obtendo-se valores na ordem dos 10%. Lee *et al.* verificou ainda que substituir o TiO_2 por Al_2O_3 produz um efeito semelhante na eficiência.^{55,57}

Hoje em dia, as células de perovskite com melhor eficiência foram descritas por Seok e seus colaboradores, com uma eficiência de 16,2%.⁵⁸

Apesar destes avanços, a utilização de células solares à base de chumbo tornou-se uma preocupação ambiental, uma vez que este metal é tóxico. Contudo, a sua substituição por estanho, ambientalmente menos nocivo, conduziu a uma redução da eficiência de conversão para 6%.⁵⁹

1.11 Células solares sensibilizadas por corante (DSSCs)

Uma outra alternativa às células fotovoltaicas convencionais, são as células solares sensibilizadas por corante (DSSC, do inglês *dye-sensitized solar cell*) que de um modo geral, são de fabrico fácil, baratas e amigas do ambiente. Além disso, enquanto as células fotovoltaicas convencionais exigem elevada pureza dos materiais e têm de ser construídas em salas limpas e de ar filtrado, as sensibilizadas por corante podem ser preparadas em laboratório.⁶⁰⁻⁶²

As DSSCs, também conhecidas como células de Grätzel, foram desenvolvidas em 1991 por Michael Grätzel,⁶³ Professor do Instituto Politécnico de Lausanne - Suíça. Estas células são constituídas por uma camada porosa de nanopartículas de dióxido de titânio, coberta por um corante orgânico capaz de absorver a luz solar (tal como acontece com as clorofilas presentes nas folhas verdes), por um eletrólito, em geral o par redox I^-/I_3^- , dois elétrodos de vidro com uma camada condutora e transparente de dióxido de titânio e por um condutor que pode ser de grafite ou platina.⁶⁴

O seu princípio fundamental baseia-se na transferência de eletrões da molécula de corante fotoexcitada para a banda de condução do semiconductor cristalino TiO_2 , e, posteriormente, o corante é regenerado através de uma reação de oxidação-redução com o eletrólito (**Figura 15**). Aparentemente, este tipo de célula poderá ser usado em larga escala pois a eficiência energética obtida em laboratório foi de 13%, o dióxido de titânio é bastante abundante na crosta terrestre e o seu custo é inferior ao do silício usado em células solares convencionais.⁶⁵

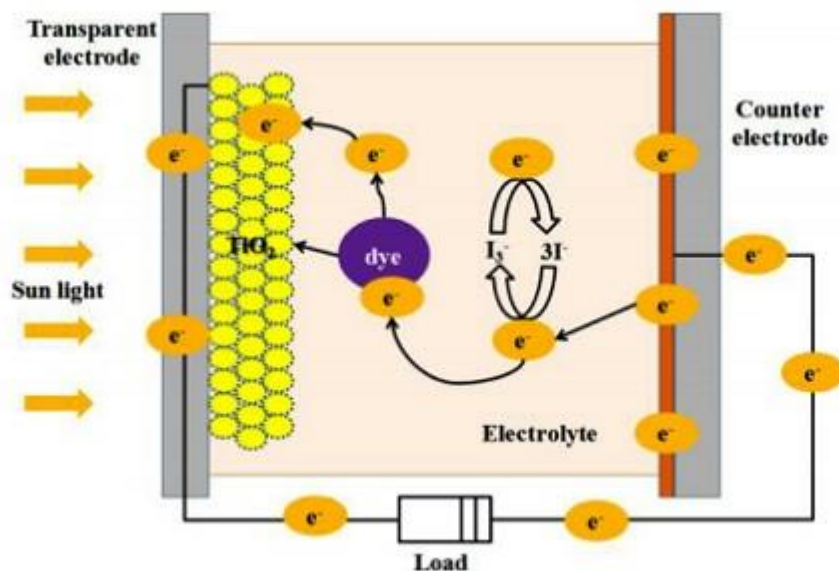


Figura 15 - Representação esquemática de uma típica DSSC.⁶⁶

Os complexos de rutênio, **Figura 16**, encontram-se descritos na literatura como sendo dos corantes que apresentam maior eficiência eletrônica em DSSCs, aproximadamente 12%. No entanto, apresentam a limitação de serem materiais baseados num metal caro, pouco abundante e ambientalmente nocivo.^{60,61,67}

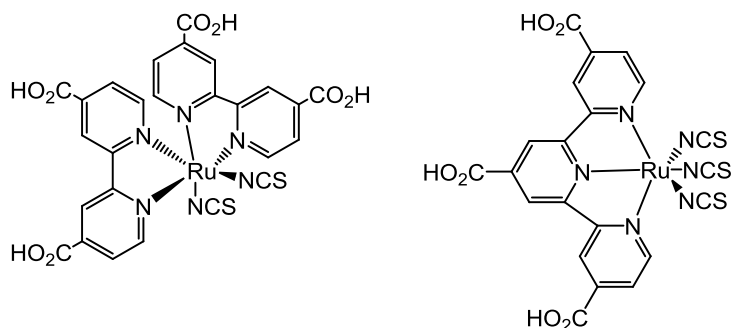


Figura 16 - Estrutura dos complexos de rutênio N3⁶⁸ e N719.⁶⁵

Vários estudos têm-se focado na otimização das características do corante, do semicondutor e do eletrólito. Isto porque os corantes ideais para serem usados em DSSCs devem ser capazes de absorver em toda a região do espectro de visível e infravermelho próximo e atuar também como doadores de elétrons de forma a permitir uma rápida injeção de elétrons para a banda de condução do semicondutor de TiO₂. Outra condição importante é que haja uma recombinação lenta entre os elétrons do eletrólito e o corante. O número, a posição e o tipo de grupos que permitem a imobilização do corante na superfície de TiO₂, como por exemplo –COOH, –H₂PO₃, –SO₃H, são outros dos parâmetros fundamentais a acautelar. E por fim, os corantes devem ser foto-estáveis e por isso resistentes à exposição solar com o passar dos anos.⁶¹

1.12 Aplicação de porfirinas em DSSCs

Como já foi referido, o funcionamento das células solares é semelhante ao funcionamento dos processos fotossintéticos, o que nos leva a crer que os macrociclos tetrapirrólicos possam ser uma boa alternativa aos corantes de rutênio já usados. Estes macrociclos absorvem radiação entre 400-700 nm, uma característica importante para serem usados como corantes em DSSCs.

A baixa eficiência obtida (3%) nos primeiros estudos com porfirinas aplicadas como corantes em DSSC, onde foram usadas a 5,10,15,20-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina e o respectivo complexo de Zn(II) (**Figura 17**) evidenciou que a eficiência destas poderia ser melhorada recorrendo a moléculas com bandas Soret e Q mais largas e intensas, fazendo com que a porfirina seja capaz de absorver radiação de grande parte do espectro de visível e infravermelho.⁶⁹ De um modo geral, as estruturas utilizadas, apresentam grupos *meso*-fenilcarboxilo ou *meso*-alquilbenzóicos, ou então, no caso das posições β -pirrólicas, sistemas conjugados possuindo um terminal ácido.^{69,70}

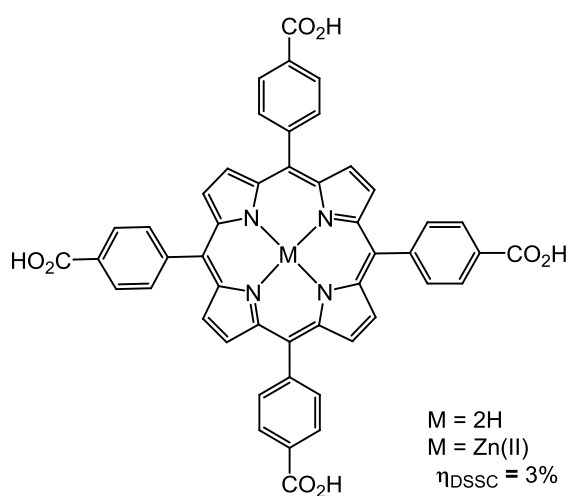


Figura 17 - Estrutura da 5,10,15,20-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina e do respectivo complexo de Zn(II).⁶⁹

Nos últimos tempos, foi dada maior atenção às porfirinas contendo grupos carboxilo e amino. Wamser preparou diversos corantes baseados na 5-(4-aminofenil)-10,15,20-tris(4-carboxifenil)porfirina tendo desenvolvido DSSCs com eficiências de conversão entre 0,8 e 1,1%.^{71,72}

Recentemente, Imahori *et al.* integraram numa célula solar uma porfirina contendo um grupo diarilamino (**Figura 18**) e obtiveram uma eficiência de conversão de 6,5%.⁷³

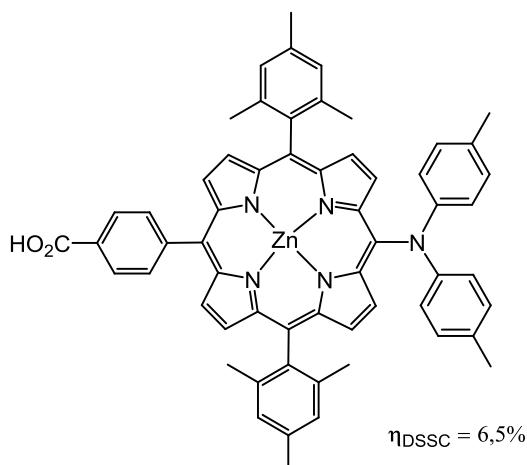


Figura 18 - Estrutura de uma porfirina comportando em posições *meso* grupos diarilamino e carboxifenilo.⁷³

Ainda em relação às porfirinas substituídas nas posições *meso*, os melhores resultados obtidos até agora são os descritos por Diau, Grätzel e colaboradores.⁷⁴ O macrociclo comporta como meio de ancoragem à superfície de TiO_2 o grupo etinilbenzóico e uma subunidade dadora de elétrons diarilamino, em posições opostas, **Figura 19**. Este composto apresenta uma eficiência de 11%.⁷⁴ Em 2011, Diau, Grätzel e colaboradores usaram a mesma porfirina descrita anteriormente, usando como eletrólito o tris(bipiridina) Co(II/III) em conjunto com um co-sensibilizador (**Figura 20**), tendo obtido uma eficiência de conversão de 12,3%.⁷⁵ Ou seja, com isto podemos concluir que as porfirinas são uma classe de compostos promissores para aplicação em DSSC e que podem competir com os melhores corantes de ruténio caros e ambientalmente tóxicos.

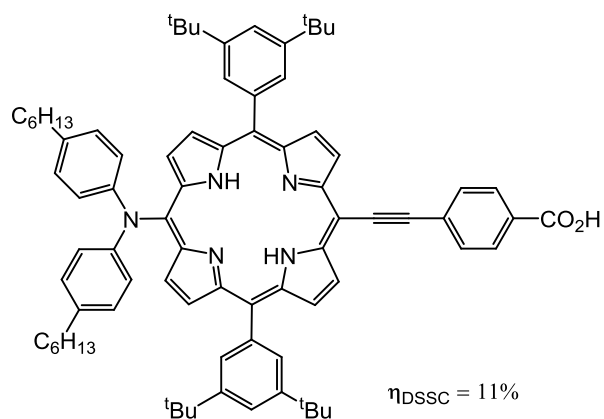


Figura 19 - Estrutura de uma porfirina comportando em posições *meso* grupos diarilamino e etinilbenzóico.⁷⁴

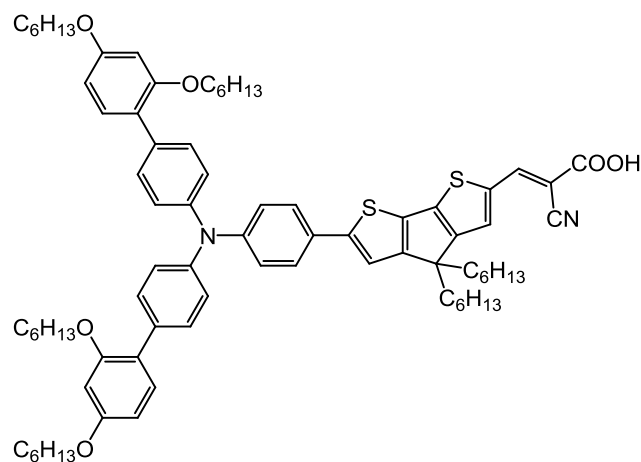


Figura 20 - Estrutura do co-sensibilizador.⁷⁵

Em 2014, Grätzel e seus colaboradores usaram uma porfirina incorporando uma unidade de benzotiodiazol (**Figura 21**) utilizando como par redox Co(II/III) e obtiveram uma eficiência de 13%.⁷⁶

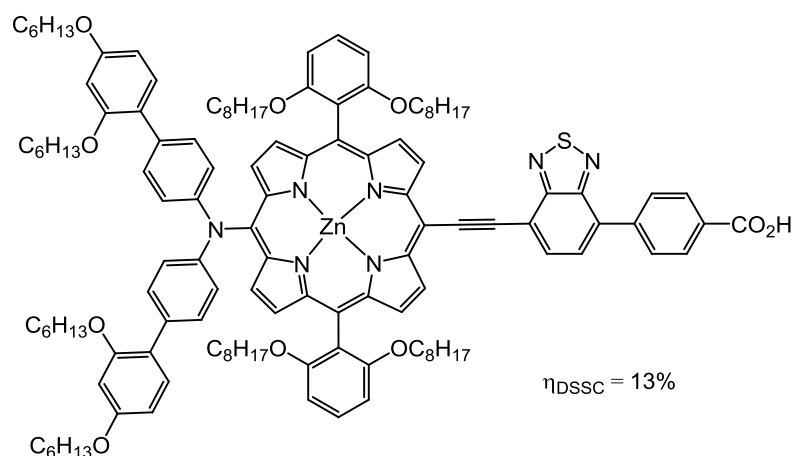


Figura 21- Estrutura da porfirina incorporando uma unidade de benzotiodiazol.⁷⁶

Em relação à utilização de corantes porfíricos funcionalizados nas posições β -pirrólicas, Officer descreveu em 2007 a utilização de uma porfirina β -substituída com uma eficiência de conversão de 7%. O macrociclo porfírico tinha como base a tetra-arilporfirina funcionalizada com uma cadeia butadienilo comportando um terminal diácido como se encontra representado na **Figura 22**.⁷⁷

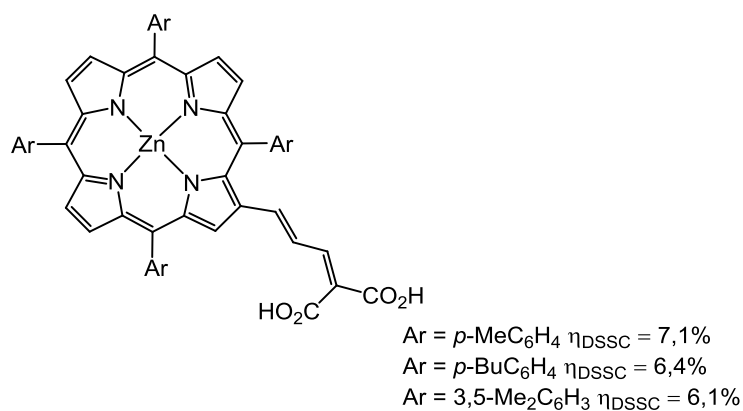


Figura 22 - Estrutura de porfirina funcionalizada numa posição β -pirrólica com uma cadeia butadienilo comportando um terminal diácido.⁷⁷

Mais recentemente, em 2013 o grupo liderado por Sessler obteve uma eficiência de conversão de 5,9% usando como corante uma porfirina contendo a unidade ácido 4-etinilbenzóico na posição β -pirrólica, e 4% quando a porfirina se apresentava bis-substituída

com duas unidades de ácido 4-etinilbenzóico, um em cada posição β , como representado na **Figura 23**.⁷⁸

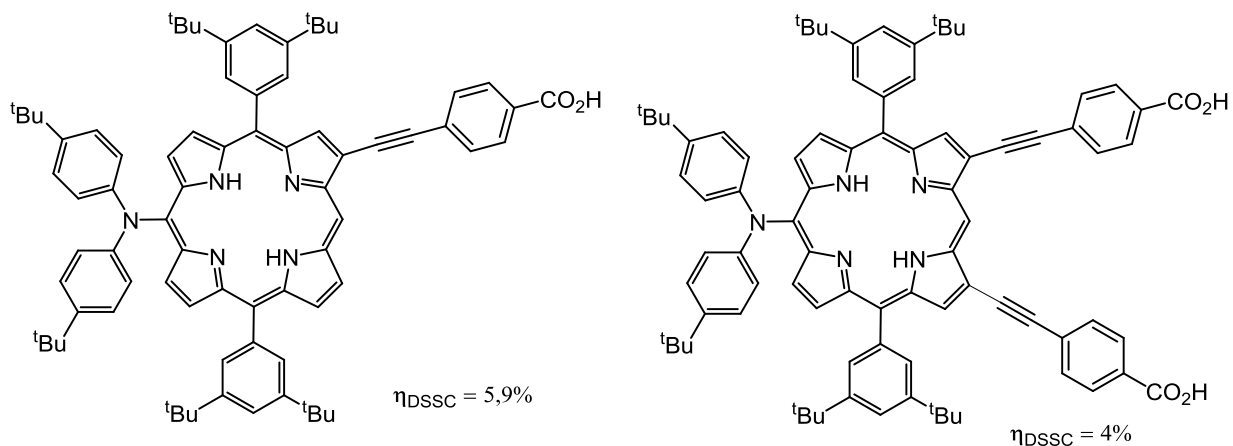


Figura 23 - Estruturas de porfirinas funcionalizadas em posição β -pirrólicas com o ácido 4-etinilbenzóico.⁷⁸

Imahori e seus colaboradores sintetizaram ainda porfirinas fundidas com anel de naftaleno na posição β para serem testadas em DSSCs. As porfirinas usadas estão representadas na **Figura 24**. Uma porfirimina continha o grupo carboxilo ligado ao anel de naftaleno enquanto a outra tinha o grupo carboxilo ligado a um grupo *meso*-fenilo localizado do lado oposto à unidade cíclica, tendo sido obtidas eficiências de conversão de 4,1% e 1,1%, respetivamente, e cujos valores são claramente o reflexo da extensão do sistema eletrónico π .⁷⁹

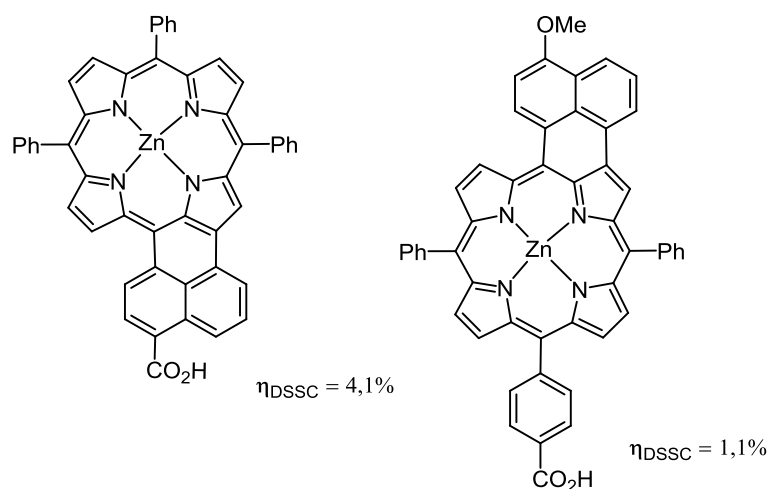


Figura 24 - Estruturas das porfirinas fundidas com um anel de naftaleno.⁷⁹

No entanto, tanto quanto nos é possível saber, não existe nenhum caso na literatura que descreva a utilização de porfirinas funcionalizadas numa posição β -pirrólica com derivados de anilina contendo grupos carboxilo.

Assim sendo, foi nosso propósito preparar macrociclos porfirínicos comportando um anel de anilina funcionalizado com um ou dois grupos carboxilo e macrociclos porfirínicos de anéis fundidos (**Figura 25**) e, posteriormente, testar a sua eficiência em DSSCs, em colaboração com o grupo do professor António F. da Cunha do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

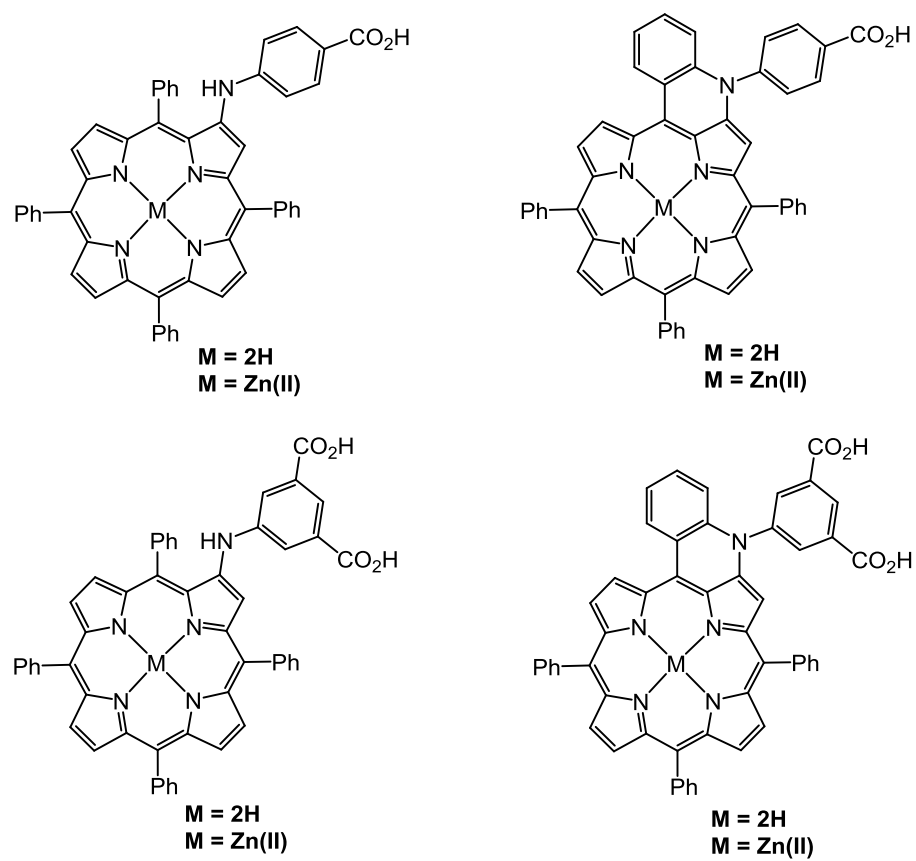


Figura 25 - Estruturas dos macrociclos porfirínicos comportando um anel de anilina funcionalizado com grupos carboxilo e dos macrociclos porfirínicos de anéis fundidos preparados nesta dissertação, e a serem usados como corantes em DSSCs.

CAPÍTULO 2

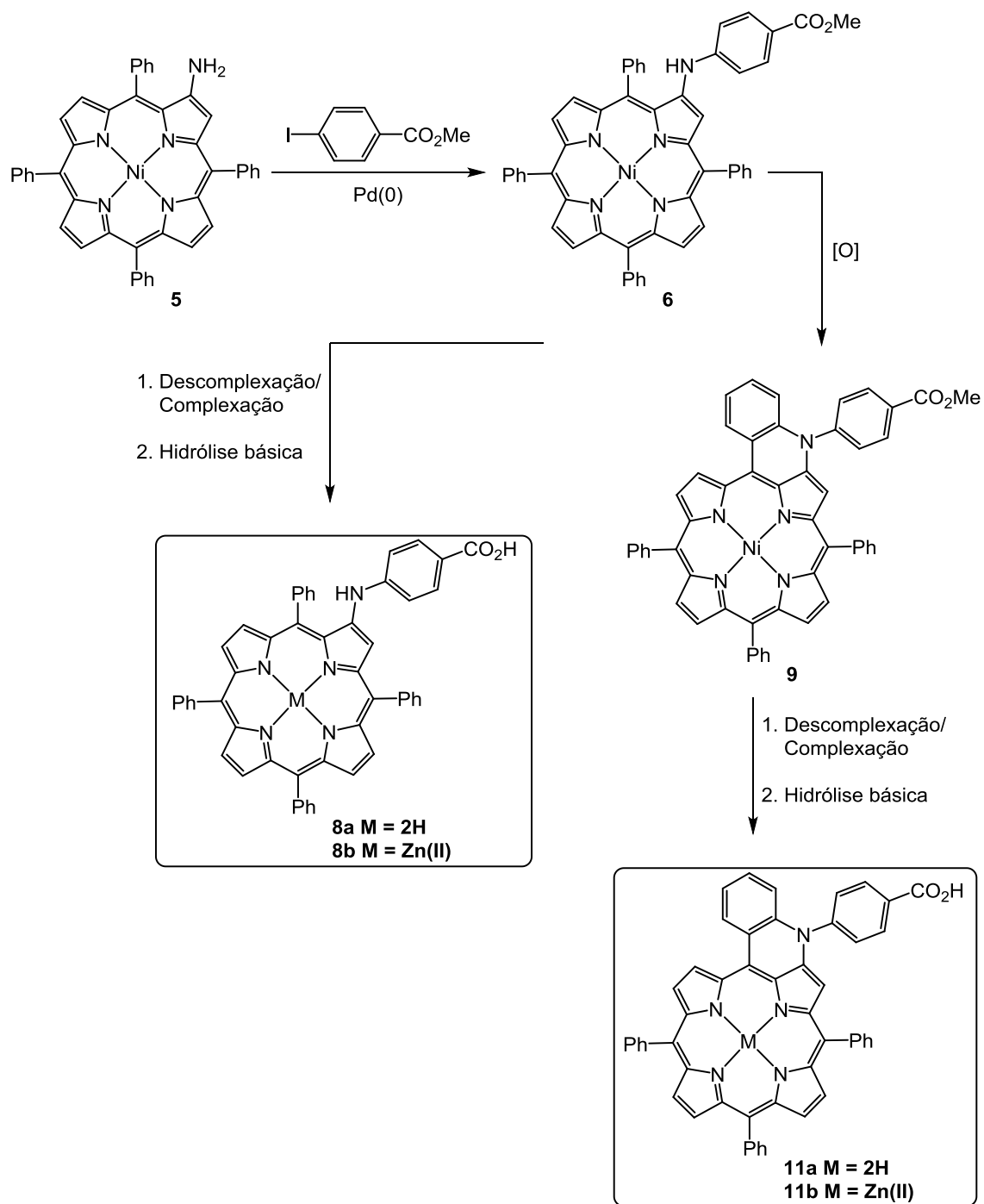
Síntese de macrociclos porfirínicos com caráter dador-aceitador de elétrões

2. Síntese de macrociclos porfirínicos com caráter dador-aceitador de elétrons

Um dos principais objetivos desta dissertação é a preparação de macrociclos porfirínicos comportando derivados de anilina funcionalizados com um ou dois grupos carboxilo para a posterior aplicação em DSSCs.

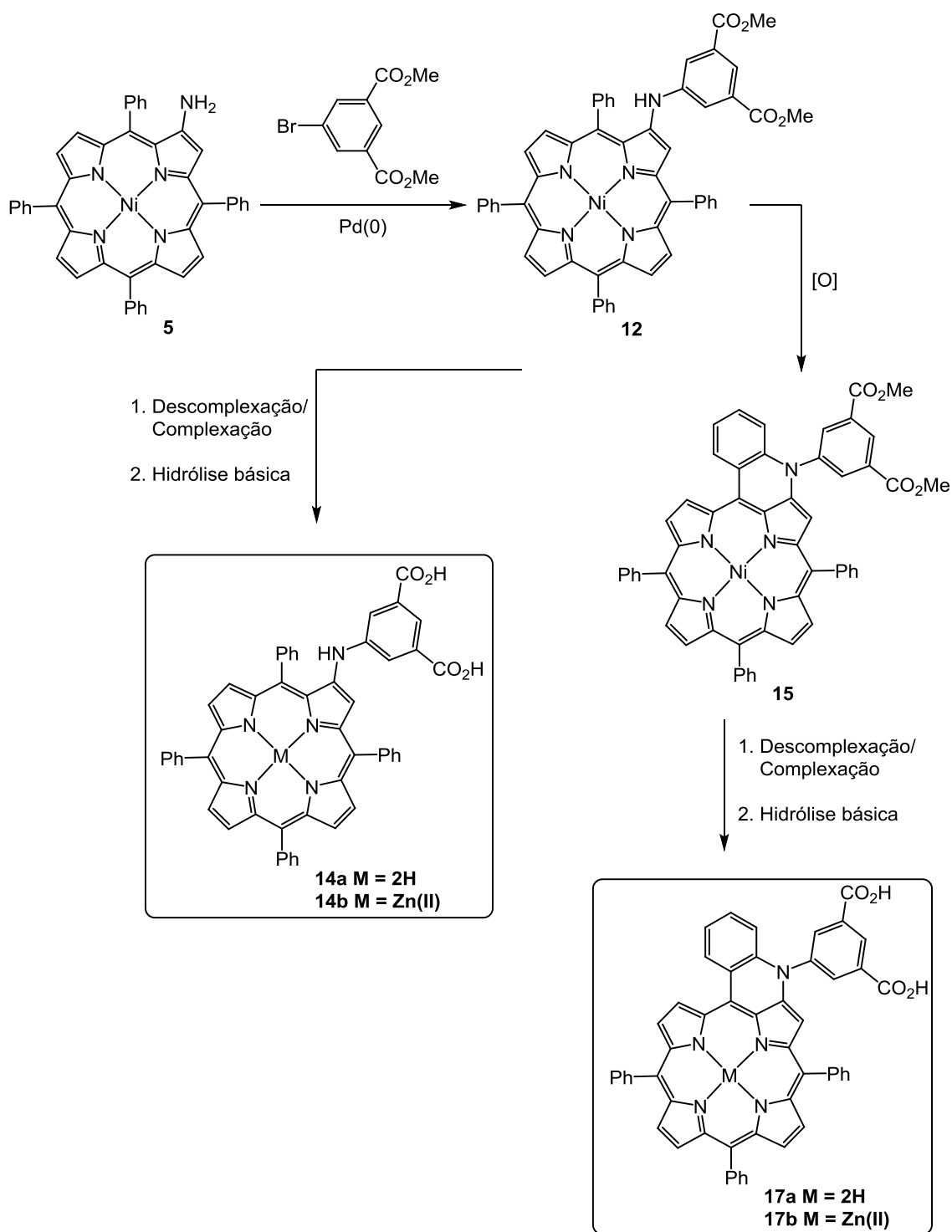
Inicialmente, proceder-se-á ao acoplamento de (2-amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel(II) **5** com 4-iodobenzoato de metilo em condições de Buchwald (**Esquema 13**). A posterior reação de descomplexação de **6** e a introdução do íon Zn(II) no interior do macrociclo resultará na formação dos derivados **7a** e **7b**, respetivamente. Por fim, a hidrólise básica da função éster deverá redundar nos compostos com um terminal ácido **8a** e **8b**, grupo esse fundamental para a ancoragem da porfirina na superfície de TiO₂.

Tendo também por objetivo a preparação de macrociclos porfirínicos de anéis fundidos (**Esquema 13**), levar-se-á a cabo a ciclização oxidativa do derivado **6** que resultará em **9**. Este, após uma sequência reacional de descomplexação e complexação com o íon Zn(II), seguida de hidrólise básica, originará os compostos **11a** e **11b** pretendidos.



Esquema 13

Numa segunda fase, a extensão da reação de acoplamento de **5** em condições de Buchwald ao 5-bromoisoftalato de dimetilo e o uso das várias metodologias anteriormente citadas, resultarão na formação dos derivados porfirínicos **14a** e **14b** e ainda nas porfirinas de anéis fundidos **17a,b** (**Esquema 14**).

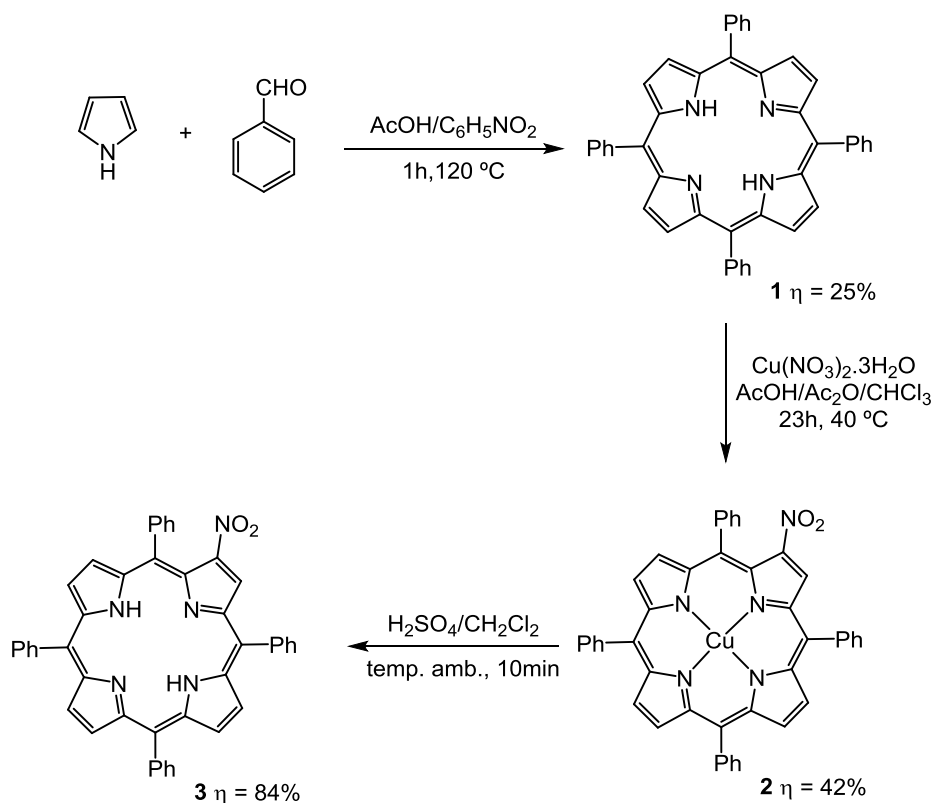


Esquema 14

2.1 Preparação das 2-(4-carboxiaminofenil)porfirinas 8a,b

2.1.1 Síntese do (2-amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel(II) 5

Sendo o passo-chave para a síntese de 2-(4-carboxiaminofenil)porfirinas **8a,b** o acoplamento catalisado por paládio entre o macrociclo porfirínico funcionalizado com um grupo amino numa das posições β -pirrólicas e um composto aromático halogenado contendo funções acídicas protegidas, foi necessário em primeiro lugar proceder à funcionalização da TPP **1** com o grupo nitro. No **Esquema 15** está representada a metodologia utilizada para preparar a 2-NO₂-TPP **3**.



Esquema 15

Inicialmente, preparou-se a TPP **1** recorrendo à metodologia descrita por Rocha Gonsalves,¹¹ onde se procede à condensação de pirrol com benzaldeído na presença de ácido acético e nitrobenzeno, sendo que este último atua também como agente oxidante do porfirinogénio intermediário. A mistura foi aquecida a 120 °C durante 1 hora e a porfirina

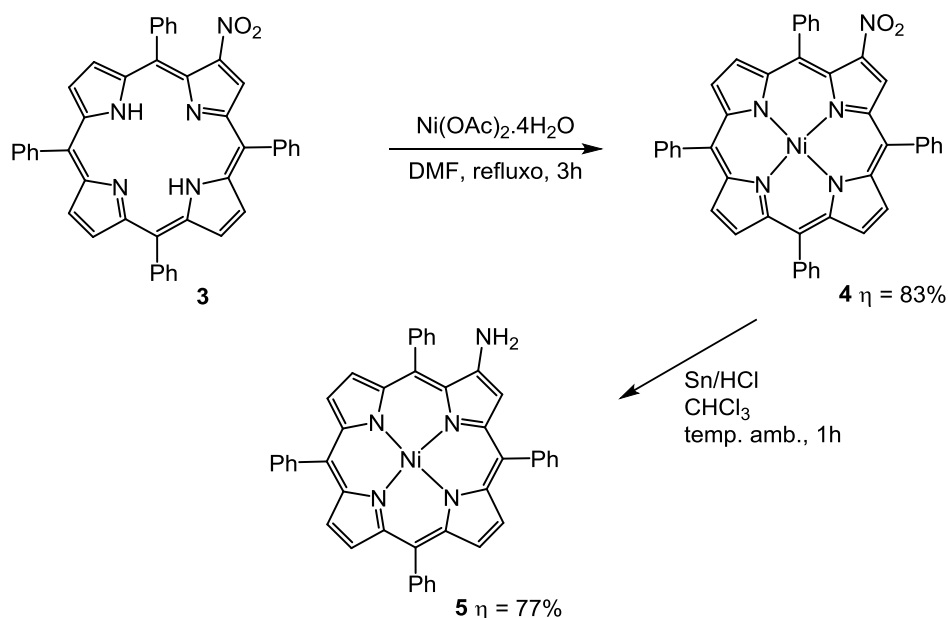
desejada **1**, cristalizada diretamente do meio reacional por adição de metanol, foi obtida com um rendimento de 25%.

Uma vez obtida a porfirina de partida **1**, procedeu-se à introdução do grupo nitro numa posição β -pirrólica do macrociclo porfirínico. No método utilizado para a sua introdução recorreu-se ao uso de nitrato de cobre tri-hidratado em ácido acético e anidrido acético. A mistura reacional foi mantida em aquecimento a 40 °C, sob agitação durante 23 horas.⁸⁰ No que diz respeito ao mecanismo de reação, numa primeira fase, a porfirina coordena com o ião cobre, e de seguida sofre um ataque pelo ião nitrônio (NO_2^+) numa das suas posições β -pirrólicas. Este ião é formado pela ação do ácido acético e anidrido acético sobre o ião nitrato. Após a remoção dos solventes a pressão reduzida, o composto obtido foi dissolvido em diclorometano, neutralizado com uma solução saturada de hidrogenocarbonato de potássio e purificado por cromatografia em coluna usando uma mistura de hexano/diclorometano (2:1) como eluente. Desta purificação resultou o Cu(II)-2- NO_2 -TPP **2**, com um rendimento de 42%, após a sua cristalização em diclorometano/metanol. O composto obtido foi caracterizado recorrendo às técnicas espectroscópicas de ultravioleta-visível (UV-vis) e espectrometria de massa (MS, do inglês *mass spectrometry*) e estes dados analíticos estavam de acordo com os descritos na literatura.

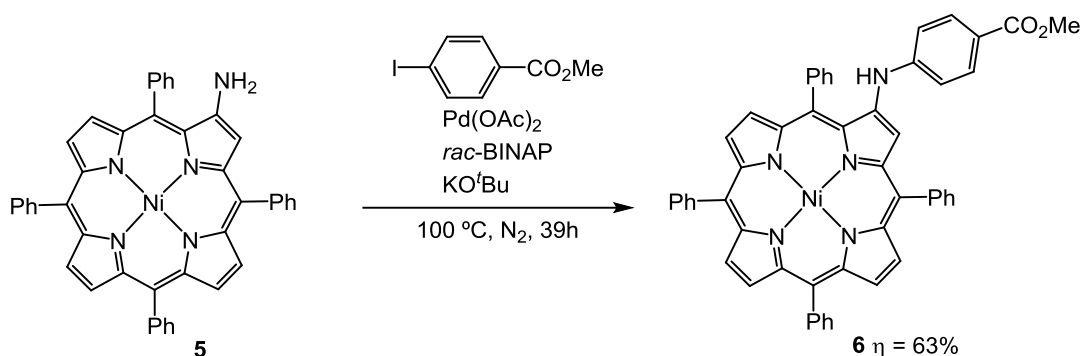
Uma vez que a presença do ião Cu(II) no interior do macrociclo não permite utilizar a técnica espectroscópica de RMN para elucidação estrutural dos futuros compostos obtidos, procedeu-se à descomplexação do derivado **2** usando uma mistura de ácido sulfúrico em diclorometano à temperatura ambiente.⁸¹ Depois dos habituais procedimentos de neutralização, extração e purificação da mistura reacional, a 2- NO_2 -TPP **3** foi obtida com um rendimento de 84% após cristalização em diclorometano/metanol. A sua estrutura foi confirmada recorrendo às técnicas espectroscópicas de RMN de ^1H , UV-vis e MS e encontra-se de acordo com os dados analíticos esperados para este composto.

Apesar de ser amplamente reconhecido que complexos porfirínicos de Ni(II) são inativos em DSSCs, a presença deste ião metálico no macrociclo mostra-se fundamental para que ocorra a redução do grupo nitro a grupo amino (a base livre **3** não resiste às condições reacionais ácidas

usadas). Aliada a esta situação, a utilização do íon Zn(II) como íon complexante poderá redundar na sua substituição pelo Pd(II) durante a reação de acoplamento. Assim sendo, preparou-se a porfirina Ni(II)-2-NH₂-TPP **5** (**Esquema 16**) através da complexação de 2-NO₂-TPP **3** com o íon Ni(II), por reação com um excesso de acetato de níquel tetra-hidratado em DMF a refluxo,^{3b} seguida da redução do grupo nitro por tratamento de **4** com estanho em pó na presença de ácido clorídrico.¹⁶ O Ni(II)-2-NH₂-TPP **5** foi obtido com um rendimento de 77% e a sua estrutura foi confirmada recorrendo às técnicas espectroscópicas de RMN de ¹H, MS e UV-vis.



mistura reacional foi mantida a 100 °C durante 39 horas.⁸² A reação foi arrefecida até à temperatura ambiente e terminada com uma pequena coluna de Celite®545 para reter o paládio, seguindo-se os procedimentos habituais de lavagem, extração da fase orgânica e secagem através de sulfato de sódio anidro. Os solventes foram removidos a pressão reduzida e o resíduo foi purificado por TLC preparativa usando como eluente uma mistura de hexano/clorofórmio (1:1). O derivado **6** foi obtido com um rendimento de 63%, após cristalização em clorofórmio/metanol. A estrutura do derivado **6** foi confirmada por espectroscopia de RMN de ¹H, ¹³C, HSQC, HMBC, espectrometria de massa de alta resolução (HRMS, do inglês *high resolution mass spectrometry*) e UV-vis.



Esquema 17

O espectro de RMN de ¹H de **6** (**Figura 26**) apresenta um sinal em forma de singuleto localizado a 6,50 ppm que não se correlaciona com qualquer carbono no espectro de HSQC e, portanto, corresponde à ressonância do próton NH do resíduo de anilina. A δ 3,88 e 8,38 ppm surgem os singuletos referentes às ressonâncias dos prótons do grupo metoxilo e do próton β-pirrólico H-3, respetivamente, e cujos sinais de carbono se encontram, respetivamente, a δ 51,8 e 114,6 ppm.

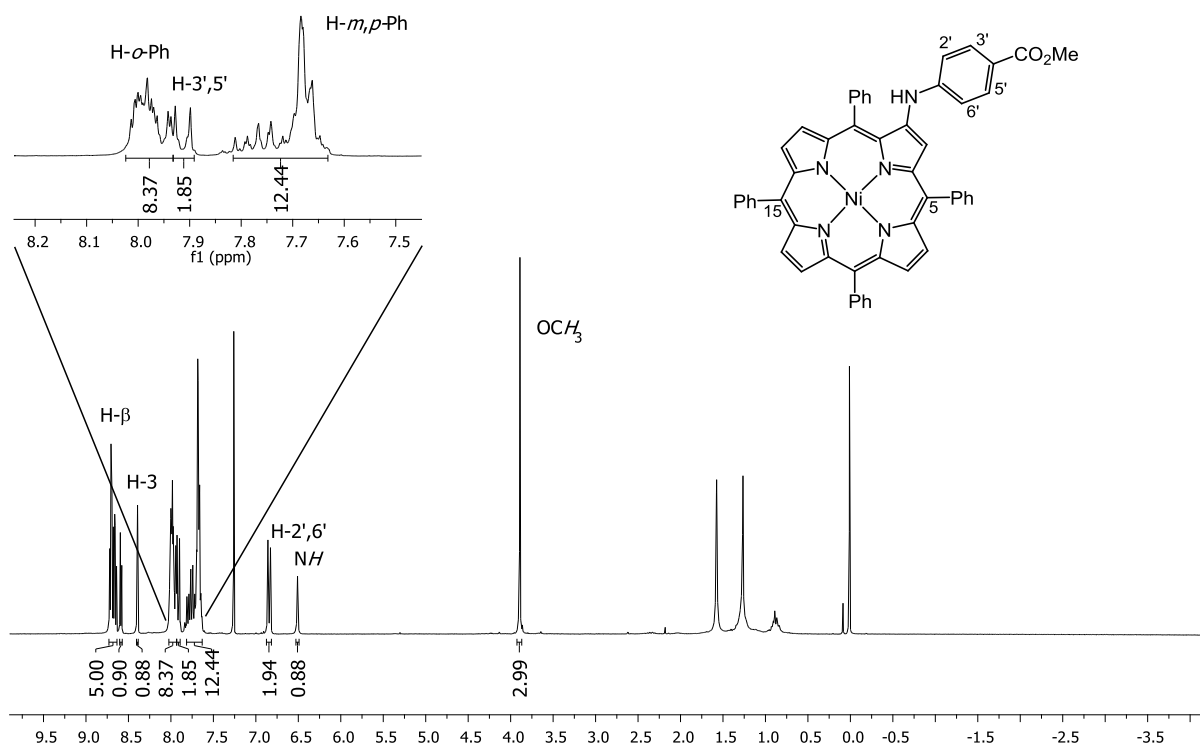


Figura 26 - Espetro de RMN de ^1H do composto **6** (300 MHz, CDCl_3).

No que se refere à atribuição do sinal correspondente à ressonância dos prótons H-2',6' localizado a δ 6,83 ppm, sob a forma de duplete ($J = 8,8$ Hz), esta foi possível através da análise do espectro bidimensional de HMBC, **Figura 27**, onde o singuleto correspondendo à ressonância do próton NH se correlaciona com o sinal a δ 114,4 ppm correspondente à ressonância dos carbonos C-2',6'. Paralelamente, o duplete ($J = 8,8$ Hz) localizado a δ 7,90 ppm apresenta correlação com os carbonos a δ 114,4 e 166,8 ppm, este último relativo ao grupo carbonilo, e como tal este sinal é o proveniente da ressonância dos prótons H-3',5'. O respectivo sinal de carbono surge a δ 131,4 ppm.

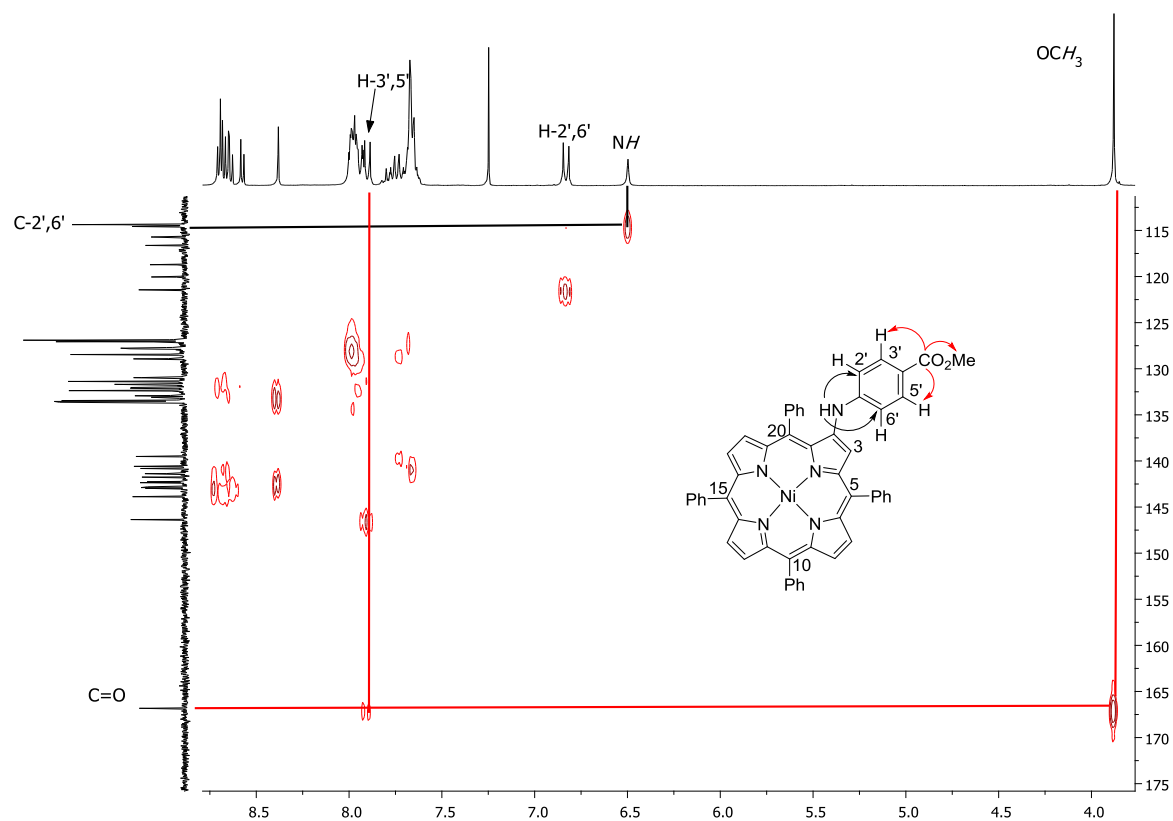
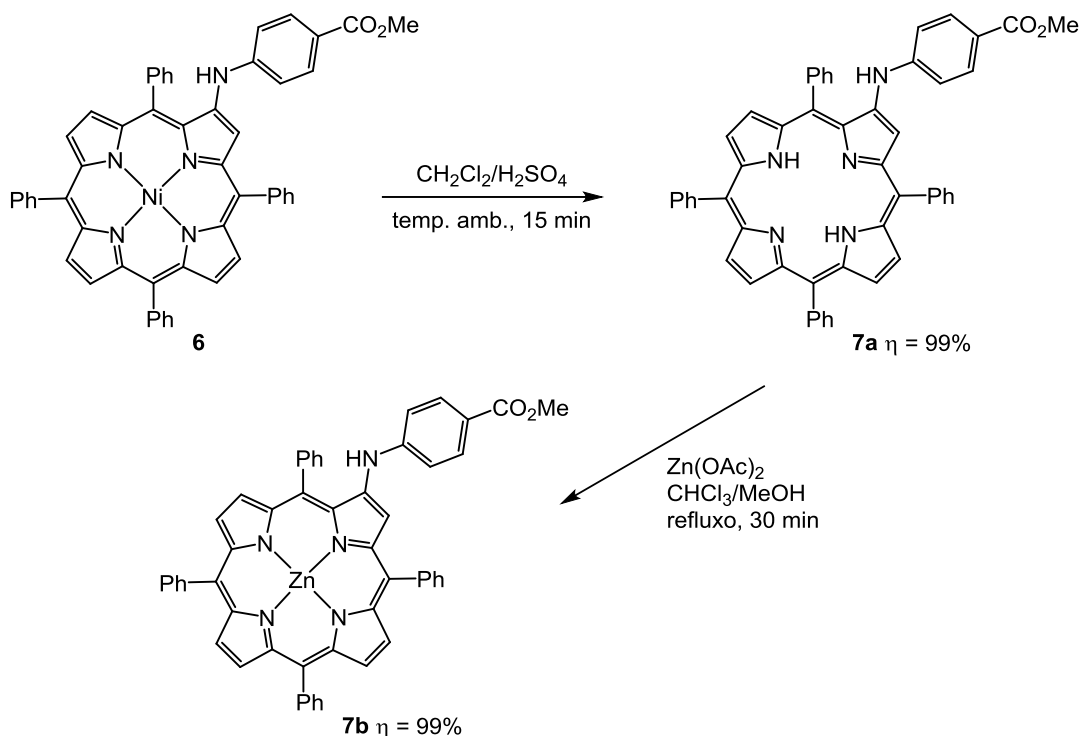


Figura 27 - Espectro de HMBC ^1H - ^{13}C do composto **6** (CDCl_3 , 3,9-8,6 ppm/110-175 ppm).

O espectro de absorção de **6** é dominado por uma banda Soret a 417 nm e duas bandas Q de menor intensidade a 540 e 574 nm, como seria de esperar para porfirinas complexadas com íons metálicos.

Uma vez que o íon Ni(II) é fotoquimicamente inativo, procedeu-se à descomplexação do derivado porfirínico **6** com ácido sulfúrico em diclorometano (**Esquema 18**).⁸² Após a neutralização, seguiram-se os procedimentos habituais de lavagem, extração da fase orgânica e secagem através de sulfato de sódio anidro. O derivado **7a** foi obtido quantitativamente, após cristalização em diclorometano/metanol.



Esquema 18

A estrutura do composto **7a** foi confirmada recorrendo às técnicas de espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC, HRMS e UV-vis.

O espectro de HRMS do composto **7a** revelou um ião com razão m/z 764,3002, $(\text{M}+\text{H})^+$, que quando comparado com o do respetivo precursor **6** com m/z 819,2112 ($\text{M}^{+\bullet}$), confirmou que ocorreu a remoção do ião metálico do interior do macrociclo porfirínico.

No espectro de RMN de ^1H (**Figura 28**) surge um sinal sob a forma de singuleto localizado a δ -2,65 ppm que integra para dois prótons e que corresponde à ressonância dos prótons internos NH; este sinal comprova também que a reação de descomplexação do derivado de níquel(II) **6** foi bem sucedida. Por fim, e como mais uma prova do sucesso da remoção do ião metálico, no espectro de absorção de **7a** verifica-se a existência de uma banda Soret a 409 nm, acompanhada de um pequeno ombro localizado a 449 nm, e quatro bandas Q a 524, 564, 596 e 653 nm; este perfil é típico de porfirinas que se encontram na forma de base livre.

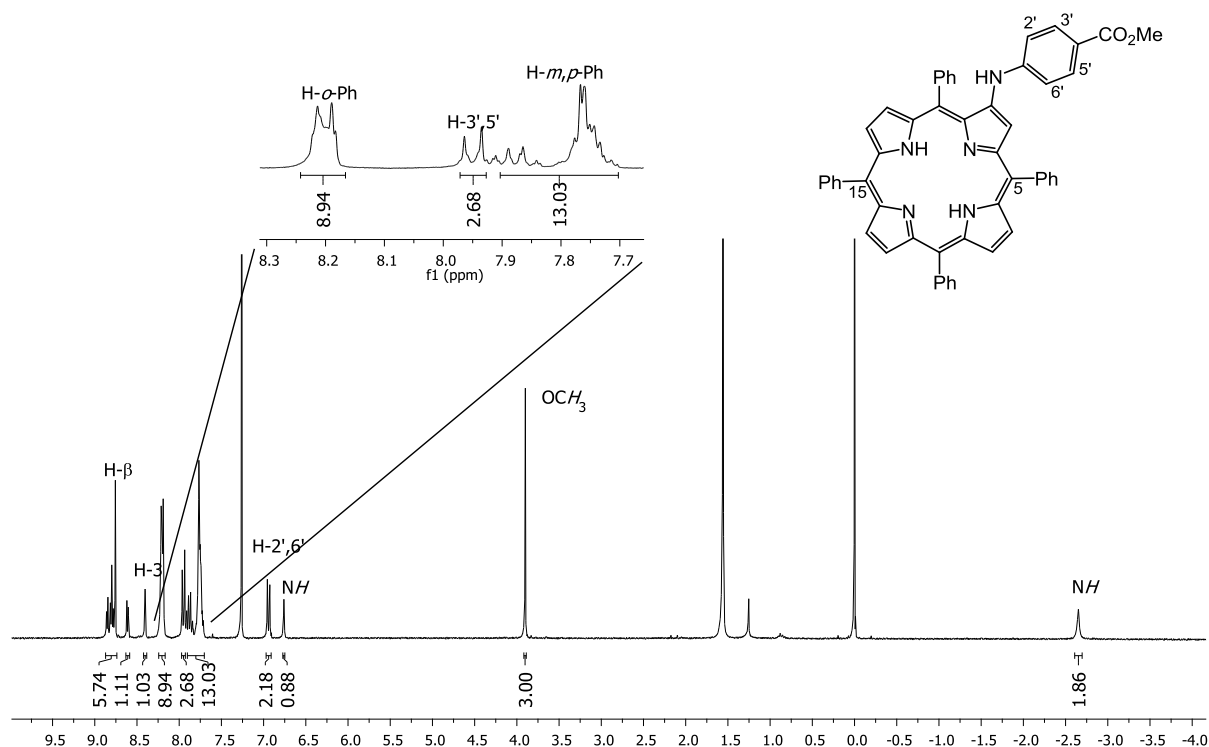


Figura 28 - Espetro de RMN de ^1H do composto **7a** (300 MHz, CDCl_3).

De modo a avaliar a influência da presença da porfirina sob a forma de base livre ou complexada com um ião metálico na eficiência de dispositivos DSSC, resolveu-se realizar a reação de complexação do derivado **7a** com Zn(II) . Esta reação foi levada a cabo com o derivado **7a** dissolvido numa mistura de clorofórmio e metanol à qual foi adicionado acetato de zinco(II). A mistura reacional foi mantida em refluxo durante 30 minutos (**Esquema 18**). Findo este período de tempo, a reação foi dada por terminada e os solventes foram removidos a pressão reduzida. Depois da dissolução do resíduo obtido em diclorometano, seguiram-se os procedimentos habituais de lavagem, extração da fase orgânica e secagem através de sulfato de sódio anidro. Após cristalização em diclorometano/metanol o derivado **7b** foi obtido com um rendimento de 99%. A respetiva estrutura foi confirmada recorrendo às técnicas de espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC, HRMS e UV-vis.

No espectro de RMN de ^1H de **7b** (Figura 29) pode verificar-se que o sinal correspondente à ressonância dos prótons internos NH presentes em **7a** não aparece na zona que lhes é típica, indicando que ocorreu a complexação com um íon metálico. Esta informação foi corroborada pelo espectro de HRMS que apresenta um íon de razão m/z 825,2059 correspondendo ao íon molecular ($\text{M}^{+\bullet}$).

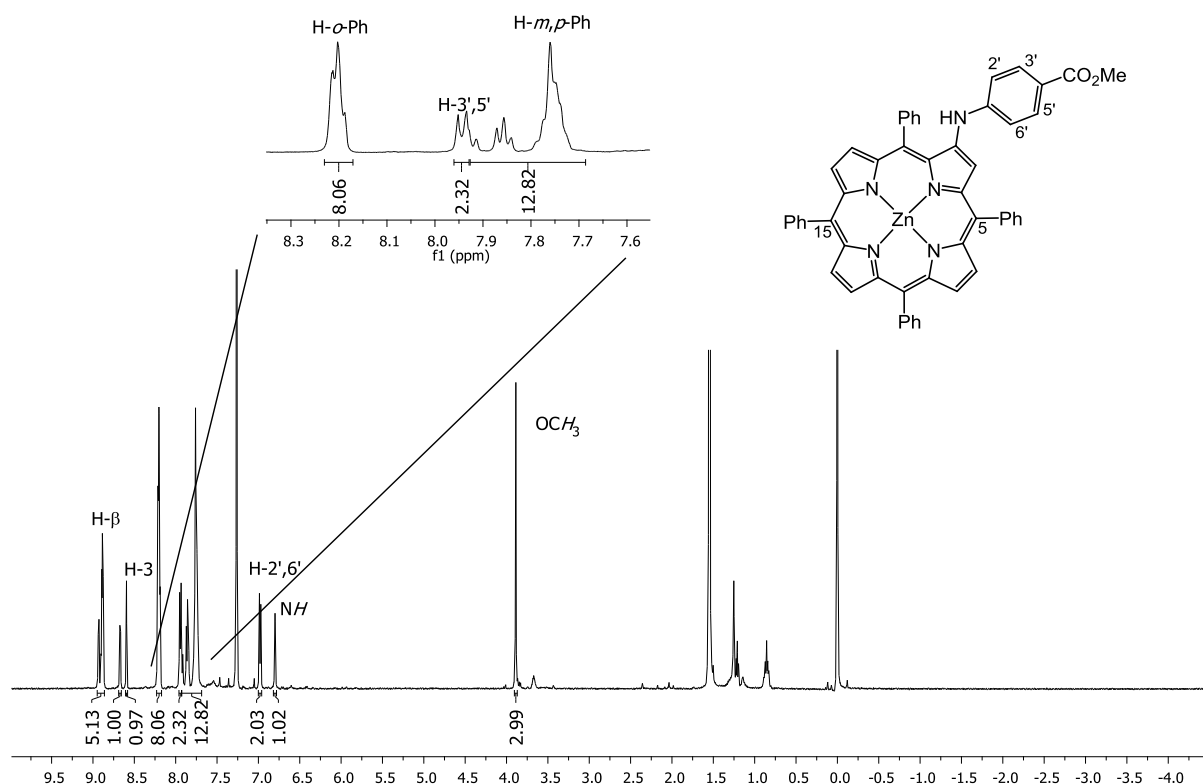
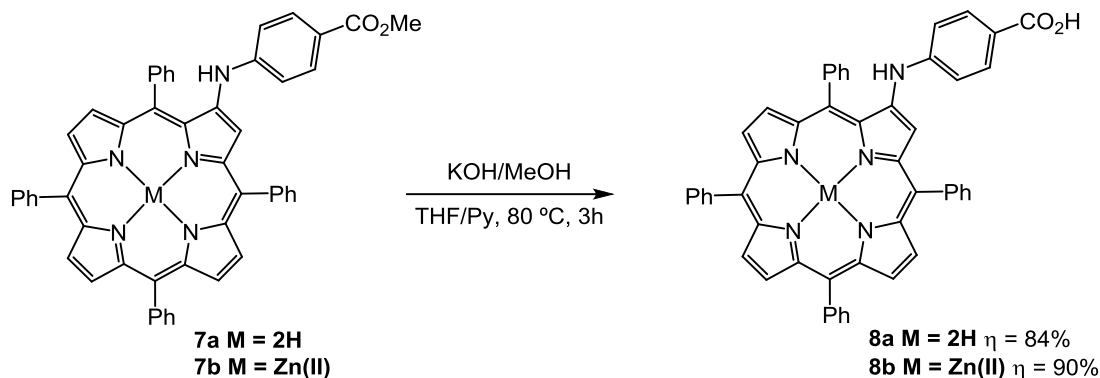


Figura 29 - Espectro de RMN de ^1H do composto **7b** (300 MHz, CDCl_3).

O espectro de absorção de **7b** apresenta uma banda Soret a 408 nm e apenas duas bandas Q a 557 e 586 nm, como seria de esperar para porfirinas complexadas com íons metálicos.

Como já referido, um fator importante para uma dada molécula ser aplicada em DSSCs é que esta contenha uma função que permita a sua ancoragem à superfície de dióxido de titânio. Assim sendo, procedeu-se à hidrólise do grupo éster presente nos derivados **7a** e **7b**. Para tal, a uma solução de porfirina **7a** ou **7b** em THF foram adicionados piridina e KOH em metanol

(Esquema 19). A reação foi mantida em aquecimento a 80 °C durante 3 horas.^{82,83} Após neutralização com uma solução aquosa de ácido cítrico, seguiram-se os procedimentos habituais de lavagem, extração da fase orgânica e secagem através de sulfato de sódio anidro. A purificação por TLC preparativa resultou no isolamento dos derivados **8a** e **8b** com rendimentos de 84% e de 90%, respetivamente, após cristalização em clorofórmio/metanol.



Esquema 19

As estruturas dos compostos **8a** e **8b** foram confirmadas recorrendo às técnicas de espectroscopia de RMN de ^1H , HRMS e UV-vis.

Comprovando a ocorrência da reação de hidrólise do derivado éster **7a**, verificou-se que no espectro de RMN de ^1H de **8a** (**Figura 30**) não existe qualquer sinal correspondente à ressonância dos prótons do grupo metoxilo, previamente localizado a δ 3,90 ppm sob a forma de um singuleto. Por seu turno, o espectro de HRMS do composto **8a** apresenta um ião de razão m/z 750,2843 correspondente ao ião molecular protonado $(\text{M}+\text{H})^+$ do composto esperado.

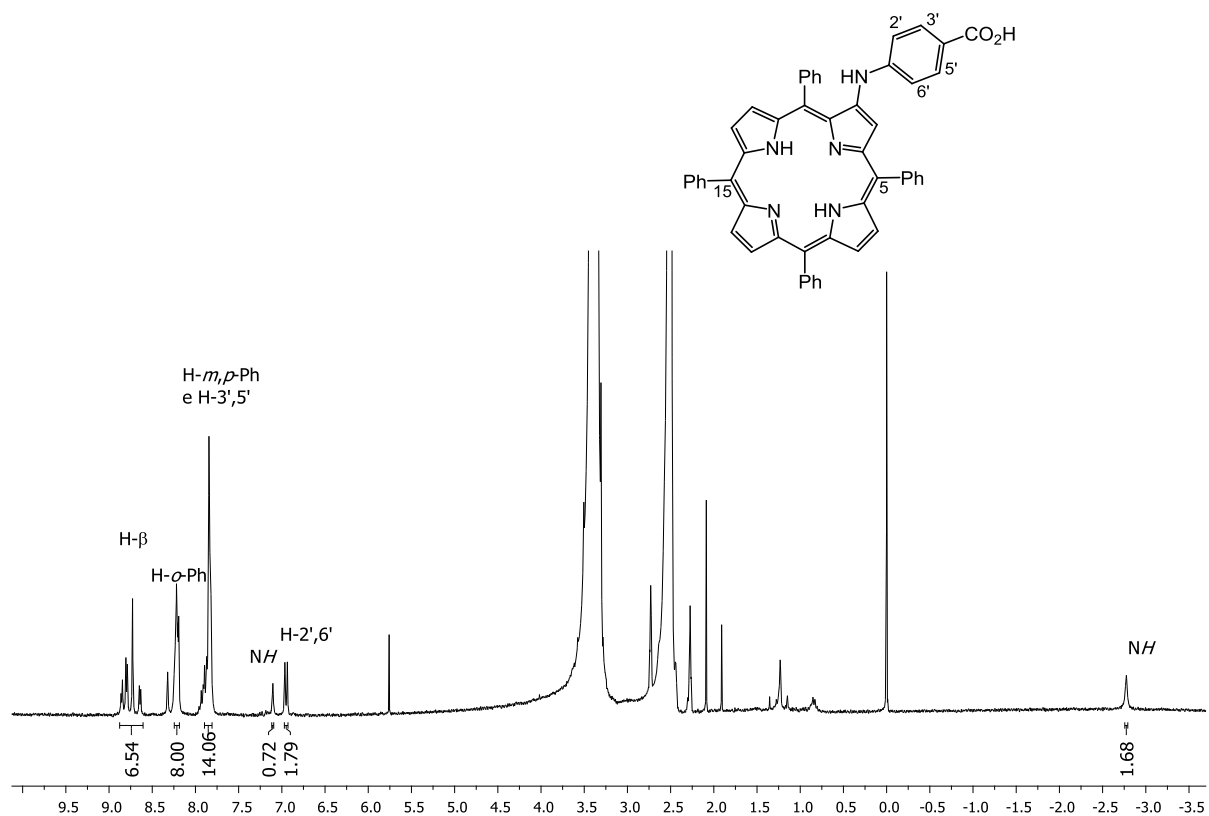


Figura 30 - Espetro de RMN de ^1H do composto **8a** (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$).

No que se refere ao composto **8b** o seu espectro de HRMS apresenta um ião de razão m/z 811,1897 correspondente ao ião molecular ($\text{M}^{+\bullet}$) do composto esperado, e tal como em **8a**, no espectro de RMN de ^1H desapareceu o sinal a $\delta \approx 4$ ppm correspondente à ressonância dos prótons do grupo metoxilo (**Figura 31**).

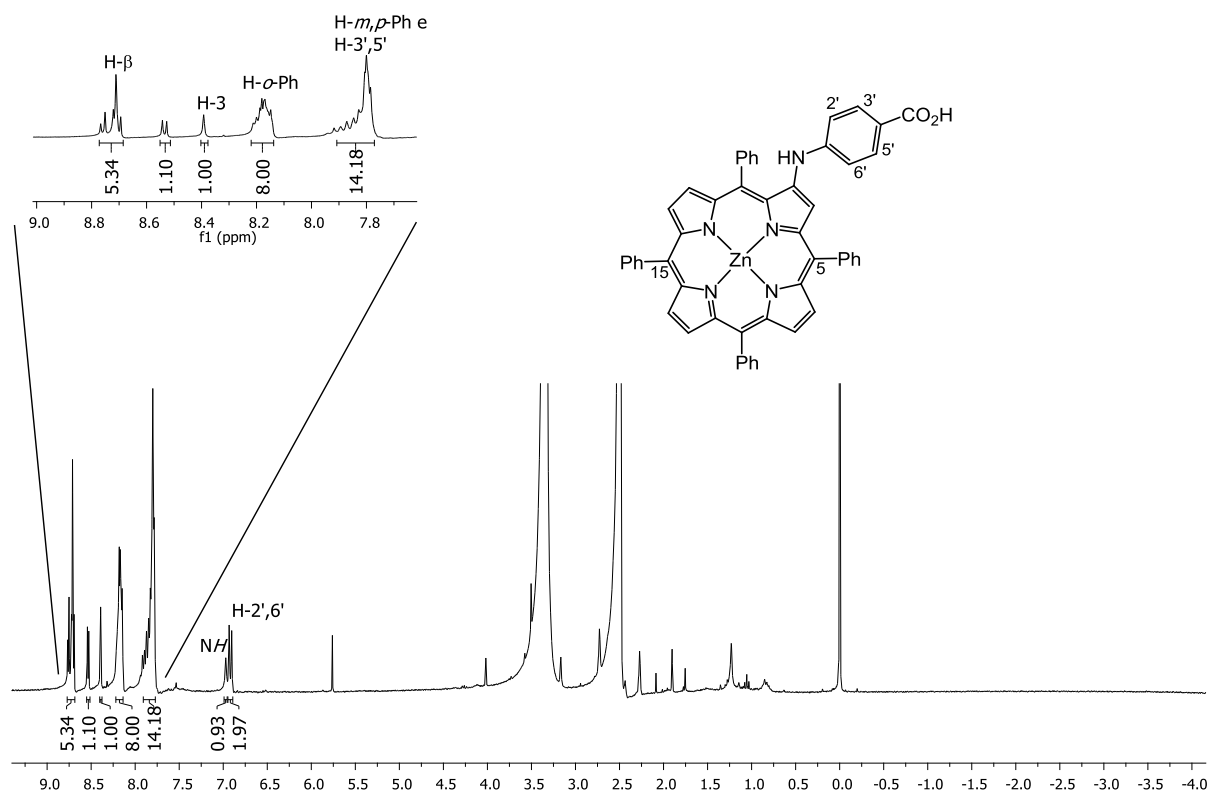


Figura 31 - Espetro de RMN de ^1H do composto **8b** (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$).

Os espectros de absorção dos derivados ácidos **8a,b** (**Figura 32**) apresentam uma banda Soret alargada na região 400-500 nm e um conjunto de bandas Q situadas entre os 500 e os 700 nm, sendo o número destas últimas dependente da existência ou não de um ião metálico no interior do macrociclo porfirínico. Esta sua característica eletrônica é um dos pontos fundamentais para que possam ser aplicados como corantes em DSSCs. Temática essa que será motivo de discussão no Capítulo 3.

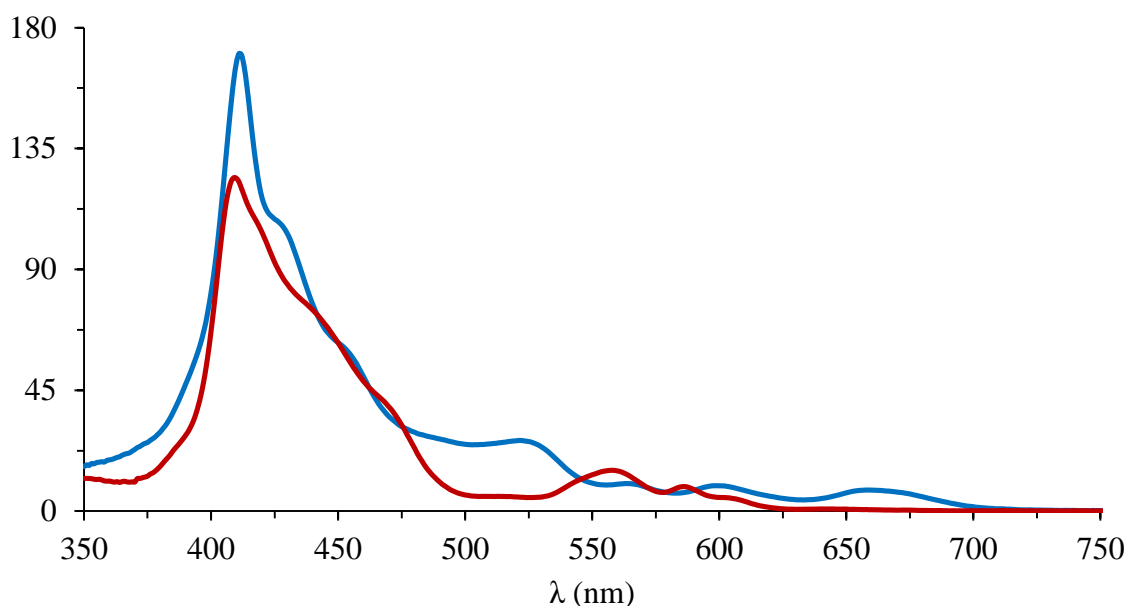
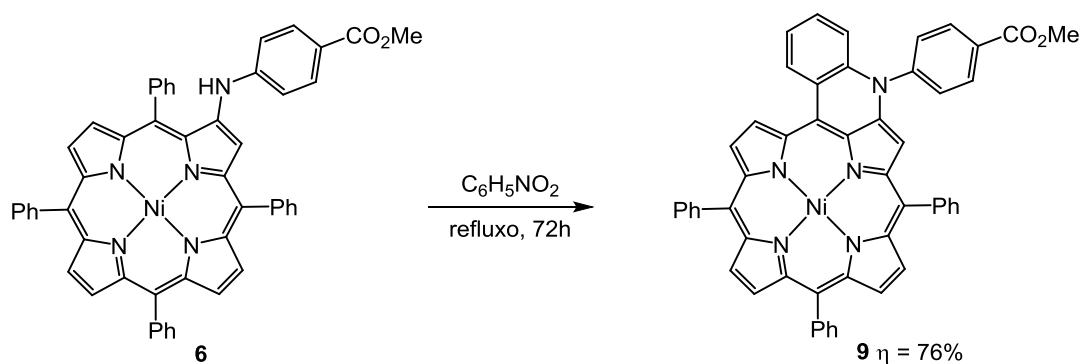
ϵ ($10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Figura 32 - Espectros de absorção dos derivados **8a** (azul) e **8b** (vermelho) em CH_2Cl_2 .

2.2 Síntese de *N*-(4-carboxifenil)quinolino[2,3,4-*at*]porfirinas **11a,b**

Como já foi anteriormente referido, a extensão do sistema eletrónico π de um macrociclo porfirínico resulta, de um modo geral, no surgimento/deslocamento de bandas Q para a região do vermelho do espectro eletromagnético. E assim sendo, foi nosso propósito sintetizar os derivados porfirínicos de anéis fundidos **11a** e **11b**.

Numa primeira fase, procedeu-se à reação de ciclização oxidativa do derivado **6** que foi realizada em nitrobenzeno a refluxo⁴⁵ (**Esquema 20**); a escolha deste solvente/reagente recaiu no facto deste ser usado como agente oxidante na síntese de porfirinas.¹¹ Após 72 horas de reação e depois de se ter verificado por TLC o consumo do reagente de partida, recorreu-se a uma coluna de sílica gel para remover o nitrobenzeno usando hexano como eluente e a mistura reacional foi posteriormente purificada com uma mistura de hexano/diclorometano (1:1). O derivado **9** pretendido foi obtido com um rendimento de 76%, após cristalização em diclorometano/hexano.



Esquema 20

A estrutura do derivado **9** foi confirmada recorrendo às técnicas espectroscópicas de RMN de ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC, NOESY, UV-vis e HRMS.

A primeira evidência para a ocorrência da reação de ciclização prende-se com o facto do singuleto localizado a δ 6,50 ppm correspondente à ressonância do protão NH do resíduo de anilina presente em **6**, não surgir agora no espectro de RMN de ^1H de **9** (**Figura 33**). Mais uma prova da ocorrência de ciclização é o aparecimento de três multipletos integrando apenas para seis protões correspondentes às ressonâncias dos H-*o*-Ph entre δ 7,88 e 8,05 ppm.

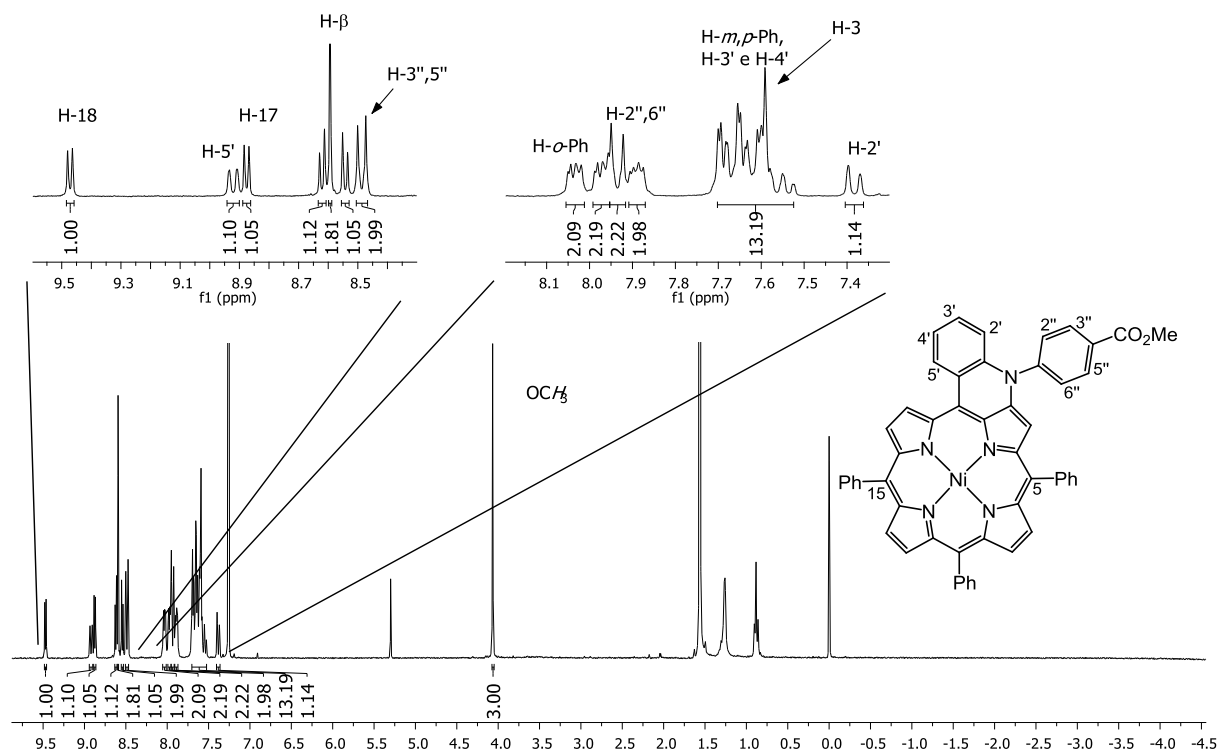


Figura 33 - Espectro de RMN de ^1H do composto **9** (300 MHz, CDCl_3).

A δ 4,07 e a 7,59 ppm surgem os singletos correspondentes às ressonâncias dos prótons do grupo metoxilo e do próton β -pirrólico H-3, respectivamente, e cujos sinais de carbono se encontram a δ 52,6 e 99,6 ppm.

Pelos espectros de COSY e de NOESY de **9** (**Figura 34** e **Figura 35**, respectivamente) conseguiu-se identificar os sinais correspondentes aos prótons H-18 e H-5', uma vez que o próton que surge sob a forma de duplete a δ 9,47 ppm ($J = 4,8$ Hz) se correlaciona com o próton que surge sob a forma de duplete a δ 8,88 ppm ($J = 4,8$ Hz), correspondendo aos prótons H-18 e H-17, respectivamente. O próton H-5' surge sob a forma de um duplo duplete ($J = 1,3$ e 8,2 Hz) a δ 8,92 ppm e correlaciona-se com os prótons H-4' e H-3' cujas ressonâncias surgem no multiplete localizado a δ 7,52-7,70 ppm. No espectro de NOESY, adicionalmente, surge a correlação entre

os sinais dos prótons H-5' e H-18. Os respectivos sinais de carbono surgem a δ 130,5 (C-18), 132,54 (C-17) e 134,9 (C-5') ppm.

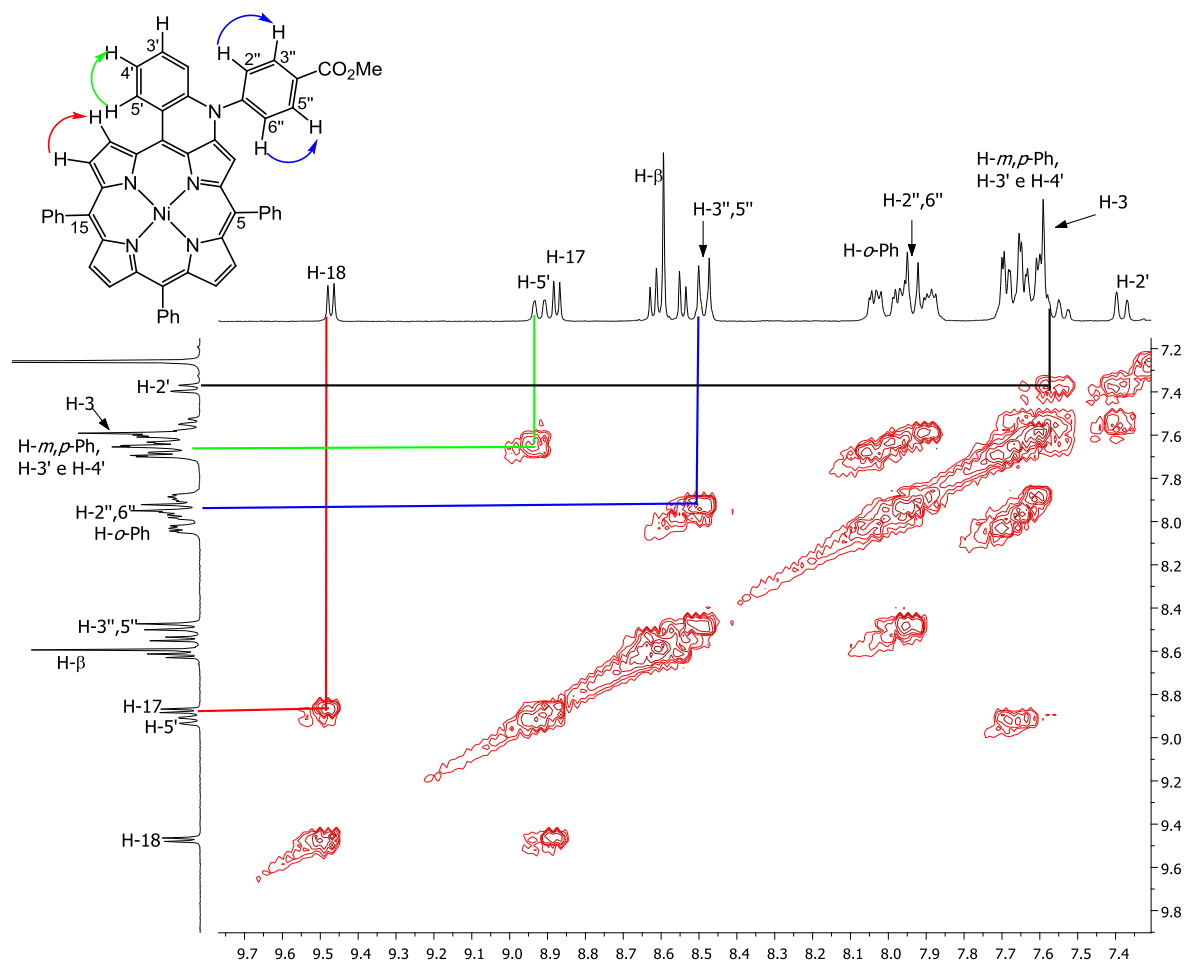


Figura 34 - Espectro de COSY ^1H - ^1H do composto **9** (CDCl_3 , 7,35-9,75 ppm).

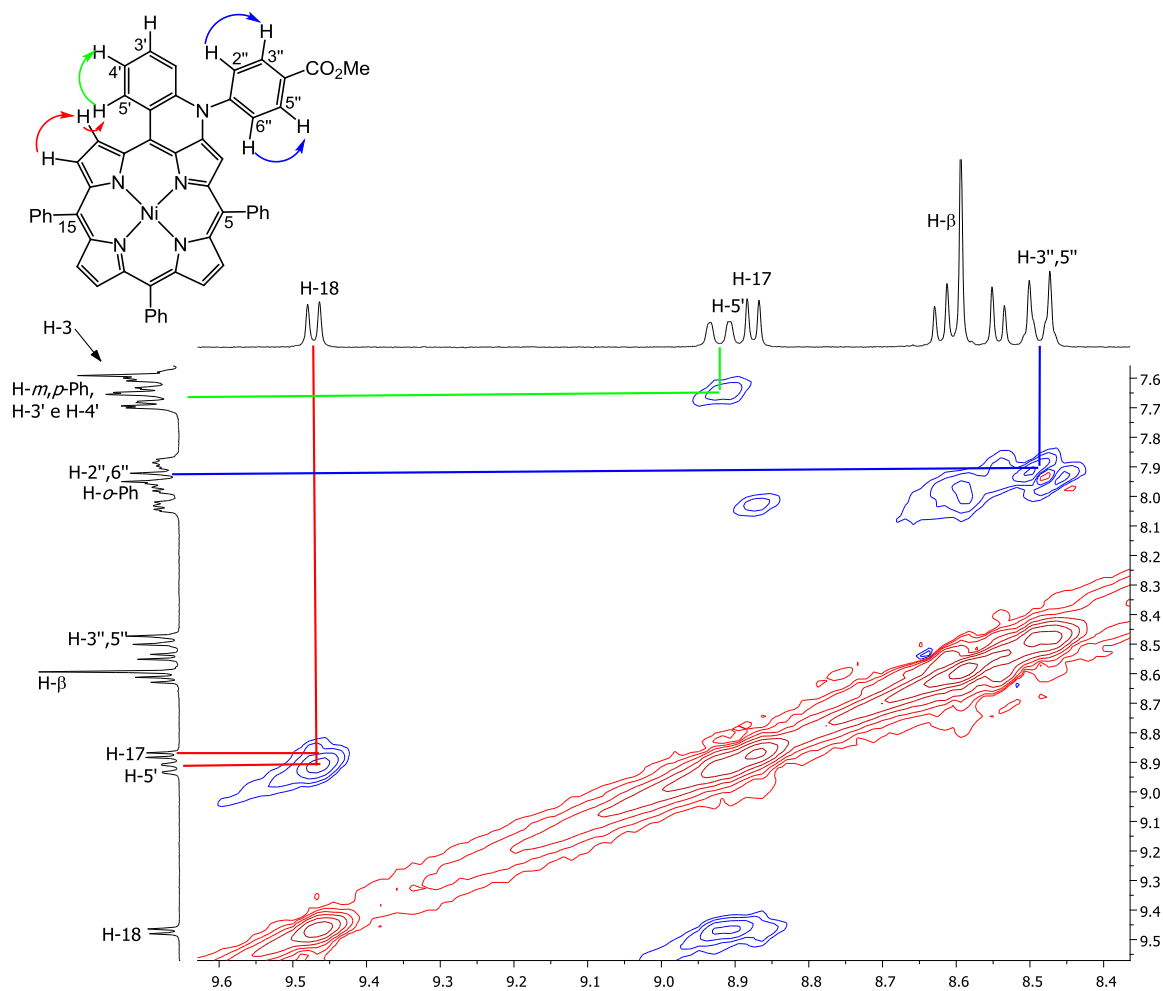


Figura 35 - Espetro de NOESY ¹H-¹H do composto **9** (CDCl₃, 7,6-9,5 ppm).

A atribuição do sinal correspondente à ressonância dos prótons H-3'',5'' localizado a δ 8,49 ppm, sob a forma de um duplete ($J = 8,4$ Hz), foi confirmada através do espectro de HMBC (**Figura 36**). Nesse espectro verifica-se a correlação deste duplete com o sinal a δ 166,4 ppm correspondente ao grupo carbonilo. O sinal de C-3'',5'' surge a δ 132,49 ppm. Posto isto, através da análise do espectro de COSY (**Figura 34**), o duplete ($J = 8,4$ Hz) localizado a δ 7,94 ppm foi atribuído à ressonância dos prótons H-2'',6'', e cujo respetivo sinal de carbono (HSQC **Figura 37**) surge a δ 129,4 ppm.

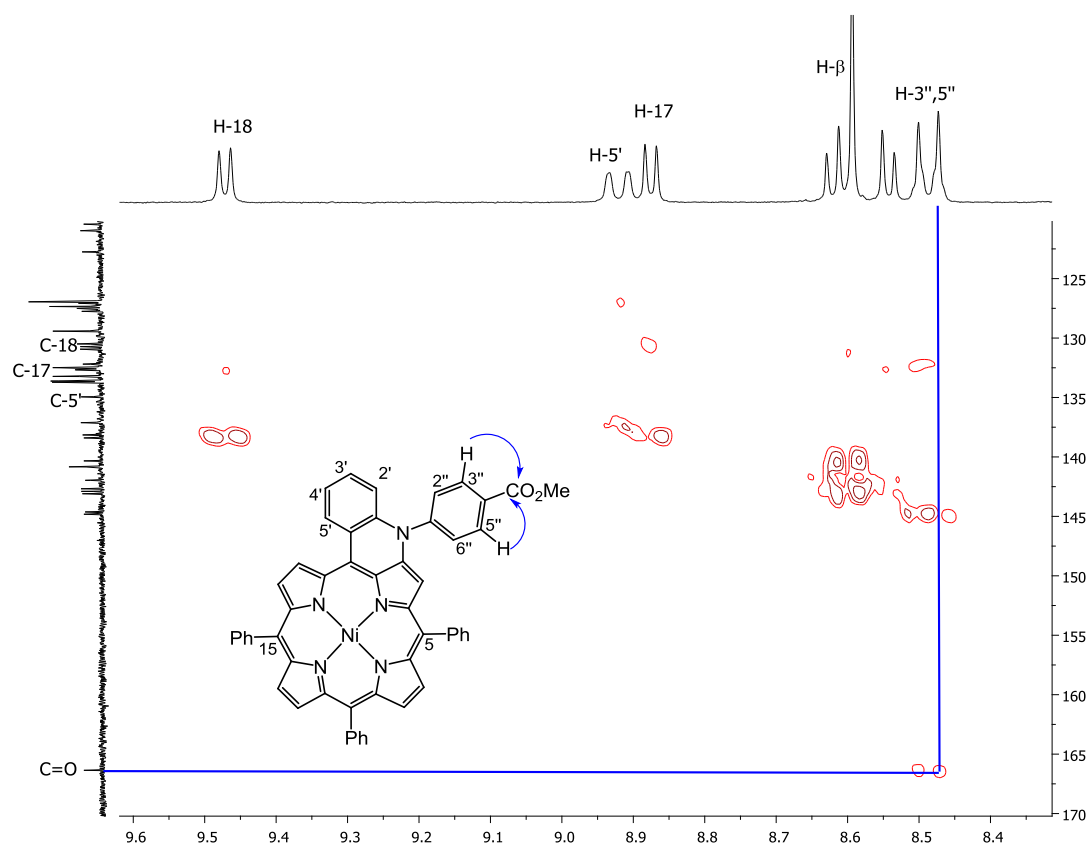


Figura 36 - Espetro de HMBC ^1H - ^{13}C do composto **9** (CDCl_3 , 8,3-9,6 ppm/120-170 ppm).

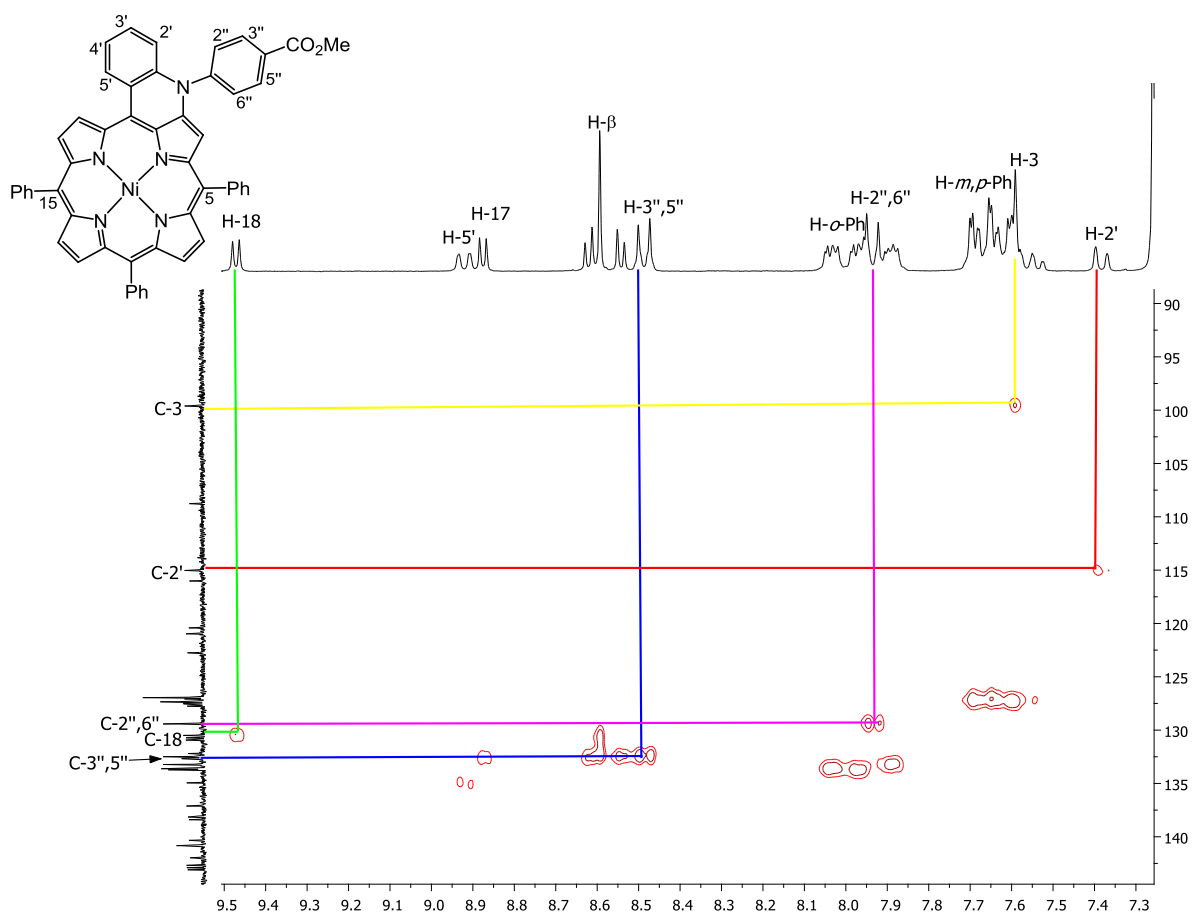


Figura 37 - Espetro de HSQC ^1H - ^{13}C do composto **9** (CDCl_3 , 7,3-9,5 ppm/90-145 ppm).

No espectro de absorção de **9** (**Figura 38**), quando comparado com o do derivado mais simples **6**, verifica-se o alargamento da banda Soret localizada a 400-500 nm, a que se juntam três bandas Q a 554, 599 e 627 nm que progressivamente vão aumentando de intensidade umas relativamente às outras.

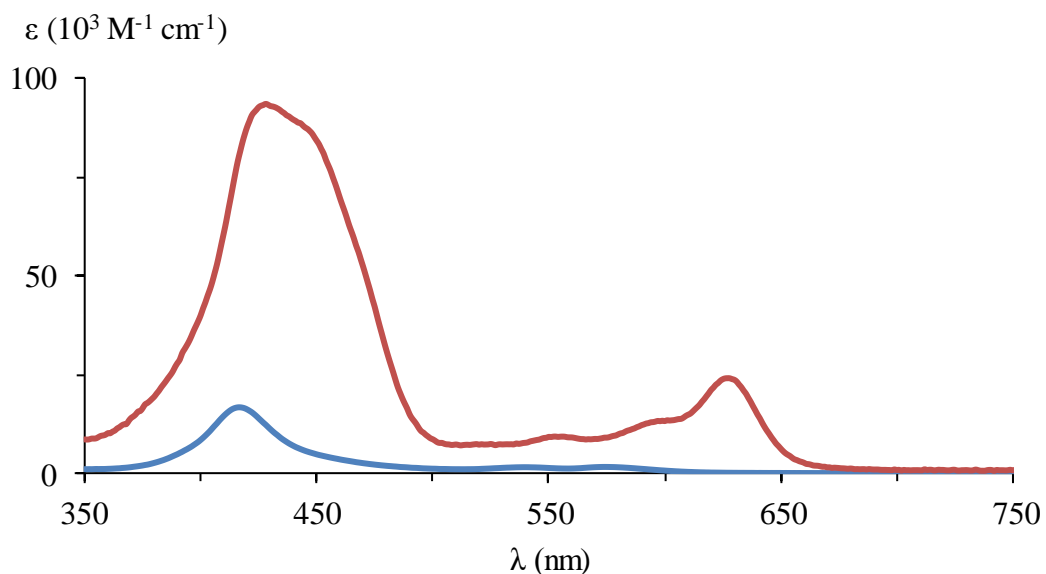
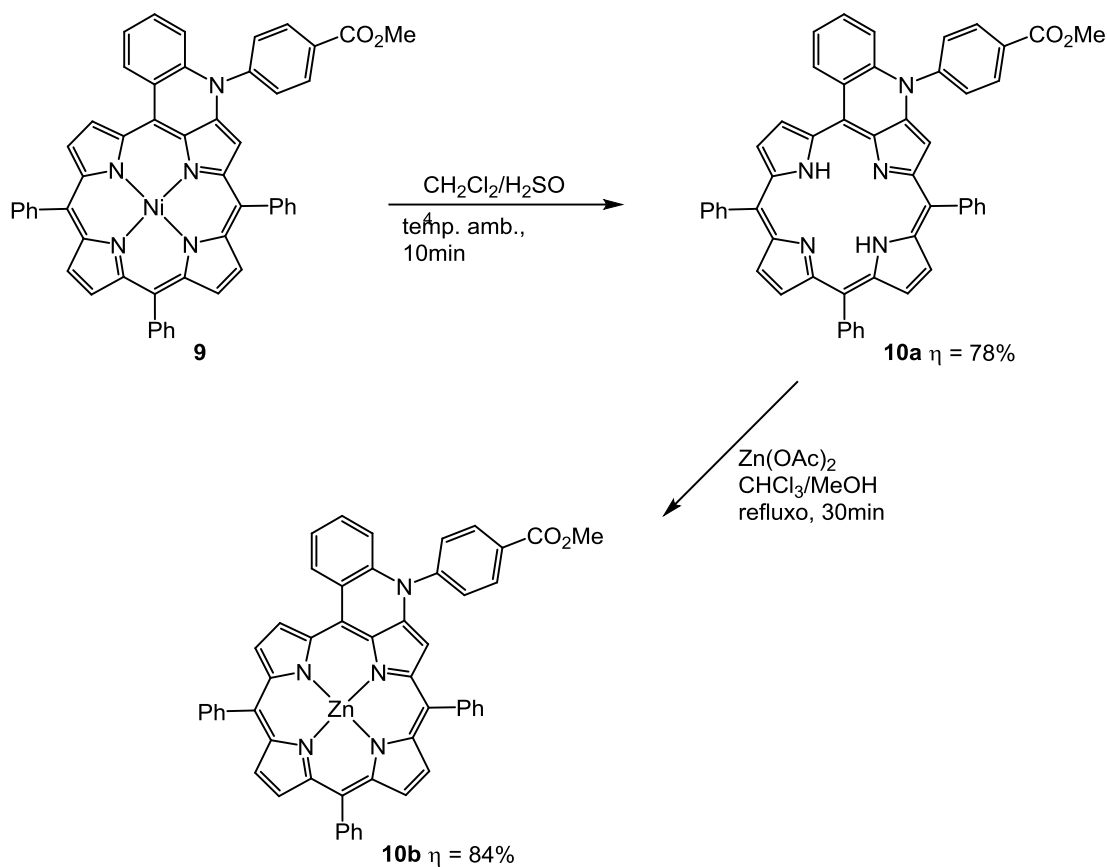


Figura 38 - Espetros de absorção do derivado **6** (azul) e do **9** (vermelho) em CH₂Cl₂.

O espectro de HRMS do composto **9** revelou um íão de razão m/z 817,1975 correspondente ao íão molecular (M^{+*}), que quando comparado com o do seu precursor (m/z 819,2112) confirma que ocorreu a reação de ciclização oxidativa.

Uma vez obtido o derivado ciclizado, seguiram-se as reações de descomplexação e complexação com íão metálico Zn(II), originando os derivados **10a** e **10b** (Esquema 21). As metodologias usadas para estas duas reações foram as mesmas que as referidas nas sínteses dos derivados **7a** e **7b**.^{3b,82}



Esquema 21

A estrutura do derivado **10a** foi confirmada recorrendo às técnicas espectroscópicas de RMN de ¹H, ¹³C, COSY, HSQC, HMBC, NOESY, HRMS e UV-vis.

O espectro de RMN de ¹H de **10a** (**Figura 39**) apresenta um sinal sob a forma de singuleto localizado a δ -1,34 ppm correspondente à ressonância dos prótons internos NH, comprovando assim a ocorrência de reação de descomplexação.

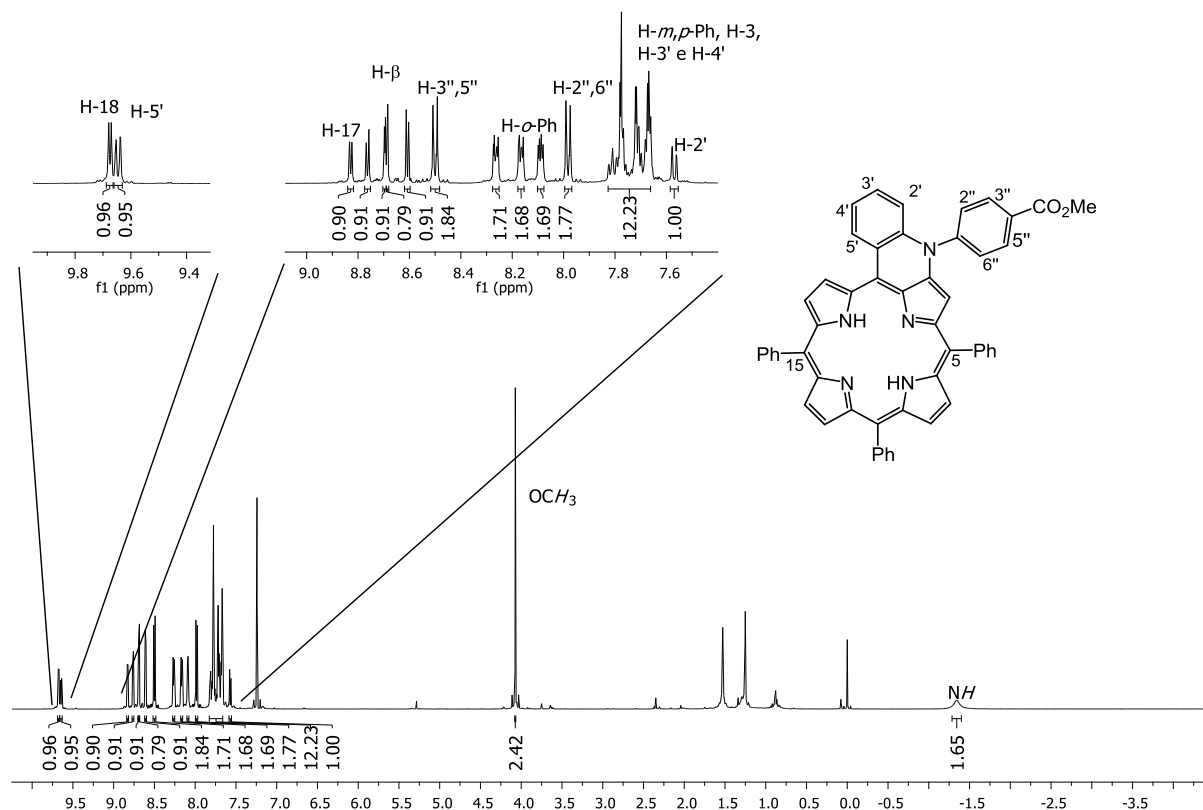


Figura 39 - Espetro de RMN de ^1H do composto **10a** (500 MHz, CDCl_3).

O espectro de absorção de **10a** apresenta uma banda Soret localizada a 412 nm com um ombro a 448 nm e quatro bandas Q a 548, 590, 609 e 662 nm, mas cujas intensidades, maiores do que as apresentadas pelo sistema análogo mais simples **7a**, serão o reflexo da existência de anéis aromáticos fundidos ao macrociclo porfirínico; (ver secção experimental). Em relação ao seu espectro de HRMS, este apresenta um ião de razão m/z 762,2856 correspondente ao ião molecular protonado $(\text{M}+\text{H})^+$.

A estrutura do derivado **10b** foi confirmada recorrendo às técnicas espectroscópicas de RMN de ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC, NOESY, HRMS e UV-vis.

No espectro de RMN de ^1H do derivado **10b** (**Figura 40**) verifica-se que não surge o sinal correspondente à ressonância dos prótons internos NH, sob a forma de singuleto a campos mais elevados como em **10a**, comprovando-se assim a ocorrência da reação de complexação com

Zn(II). A introdução deste íon metálico resultou em alterações bastante evidentes, quando comparado com o derivado **10a**, no que toca a propriedades eletrônicas. A banda de maior intensidade situa-se agora a 458 nm a que se juntam outras de menor energia localizadas a 407, 524, 567, 610 e 641 nm. O espectro de massa de alta resolução de **10b** apresenta um íon de razão m/z 823,1913 correspondendo ao íon molecular ($M^{+\bullet}$) do composto pretendido.

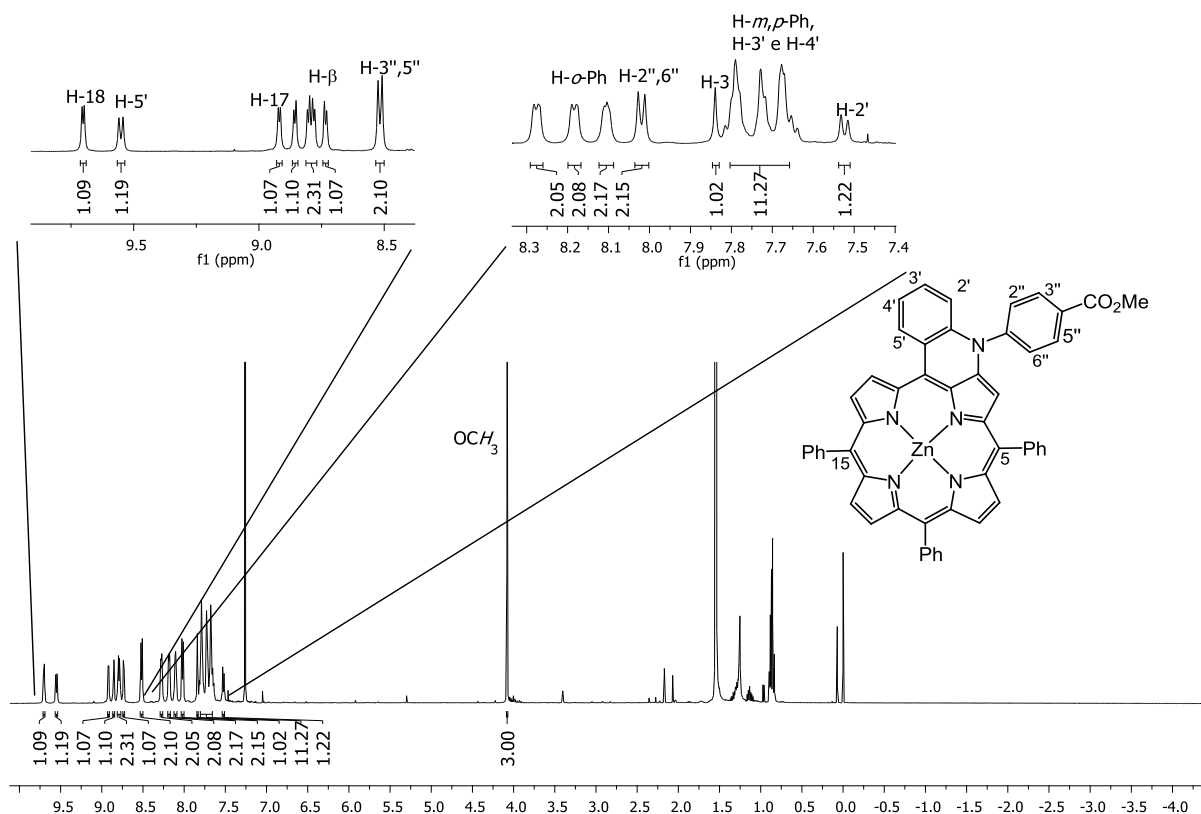
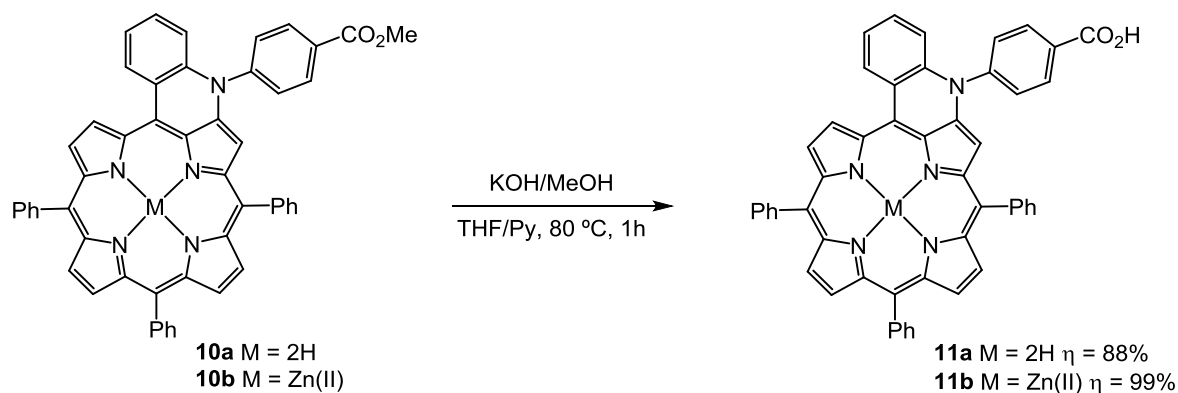


Figura 40 - Espectro de RMN ^1H do composto **10b** (500MHz, CDCl_3).

Tal como se procedeu para obter os derivados porfirínicos **8a** e **8b**, também aqui se levou a cabo a hidrólise do grupo éster presente em **10a** e **10b**. As condições reacionais foram as anteriormente usadas (**Esquema 22**), e obtiveram-se os derivados **11a** e **11b** com rendimentos de 88% e de 99%, respetivamente, após cristalização em diclorometano/metanol.



Esquema 22

As estruturas dos derivados **11a** e **11b** foram confirmadas recorrendo às técnicas espectroscópicas de RMN de ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, HRMS e UV-vis.

Nos espectros de RMN de ^1H de **11a** e **11b** (**Figura 41** e **Figura 42**, respetivamente) verifica-se que não existe qualquer sinal a $\delta \approx 4$ ppm, zona onde surge o singuleto correspondente aos prótons do grupo metoxilo presente em **10a** e **10b**, o que confirma a ocorrência da reação de hidrólise do grupo éster. Por outro lado, o espectro de HRMS apresenta um ião de razão m/z 748,2702 para o derivado **11a** e 809,1760 para o **11b**, correspondente ao ião $(M+H)^+$ e $(M^{+\bullet})$, respetivamente, do composto esperado.

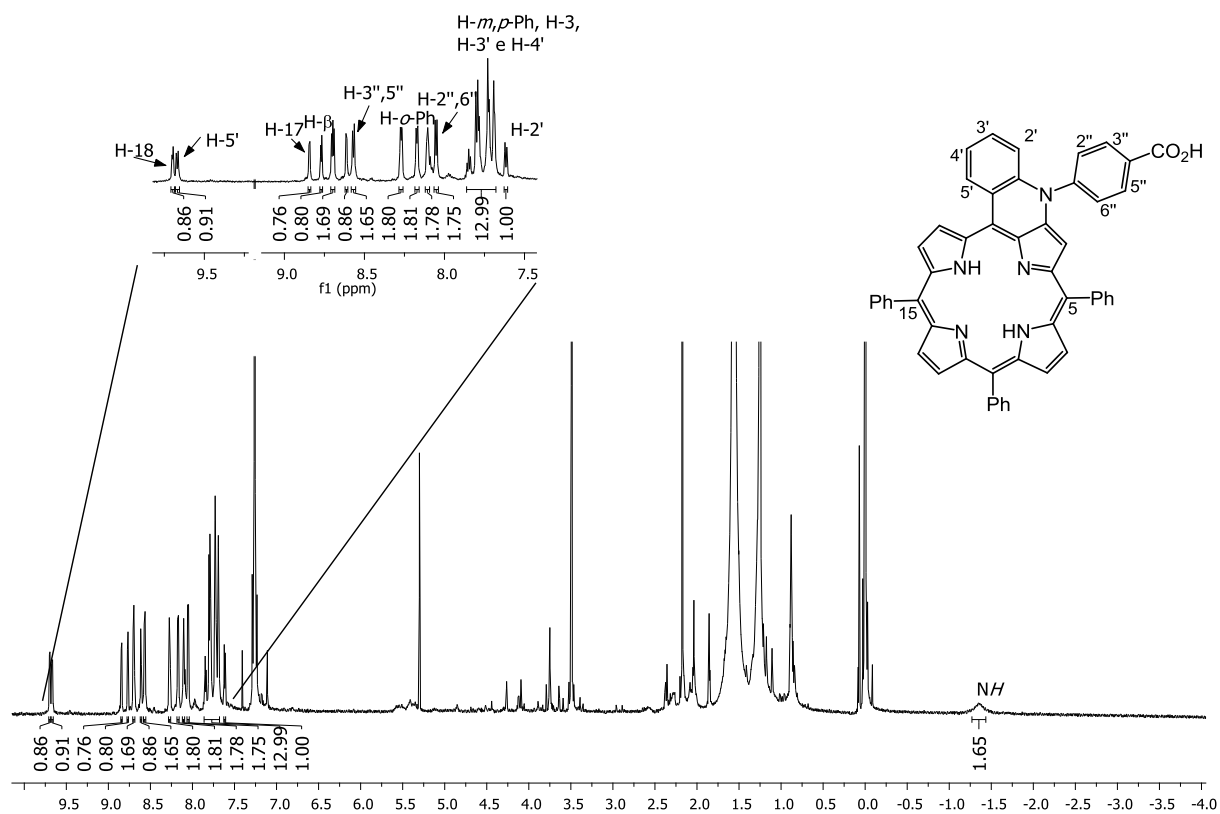


Figura 41 - Espetro de RMN de ^1H do derivado **11a** (700MHz, CDCl_3).

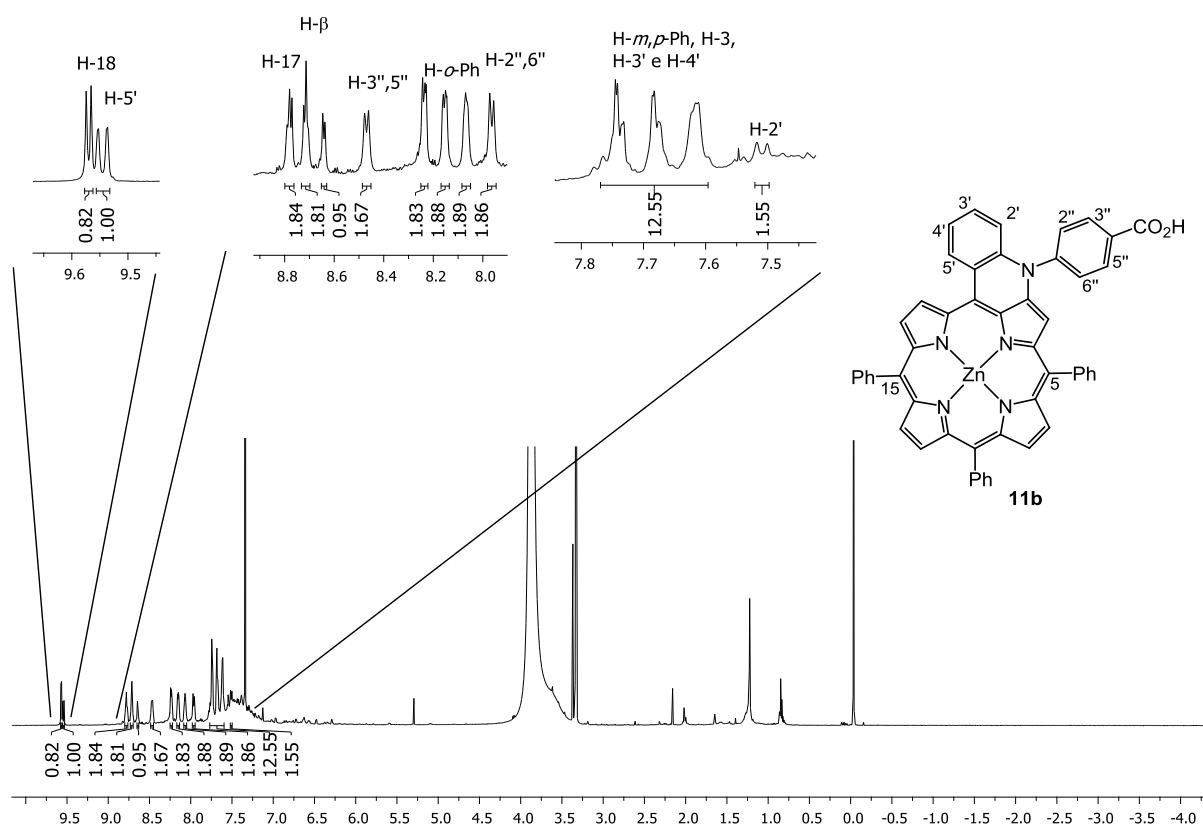


Figura 42 - Espetro de RMN de ^1H do derivado **11b** (500MHz, CDCl_3).

Sendo a presença de grupos carboxilo num macrociclo porfirínico uma característica estrutural essencial para que esta classe de compostos possa ser aplicada em DSSCs, não menos importante serão as suas propriedades eletrônicas. Os espectros de UV-vis de **11a,b** (Figura 43), quando comparados com os exibidos pelos derivados não ciclizados **8a,b**, apresentam um deslocamento/alargamento das bandas para a zona do vermelho como consequência da extensão do sistema eletrônico π , e isso poderá ser de facto um fator muito vantajoso para a sua aplicação nesta tecnologia.

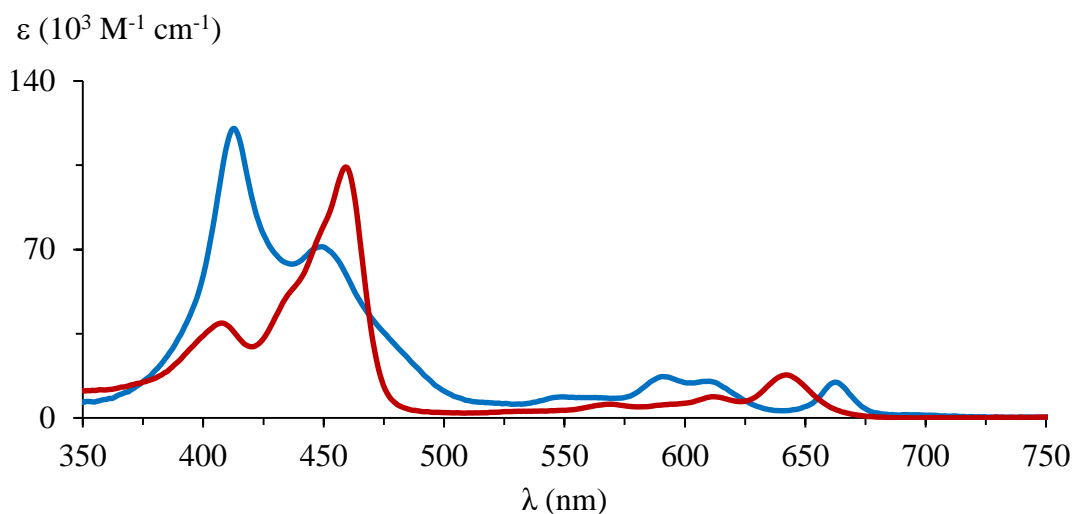
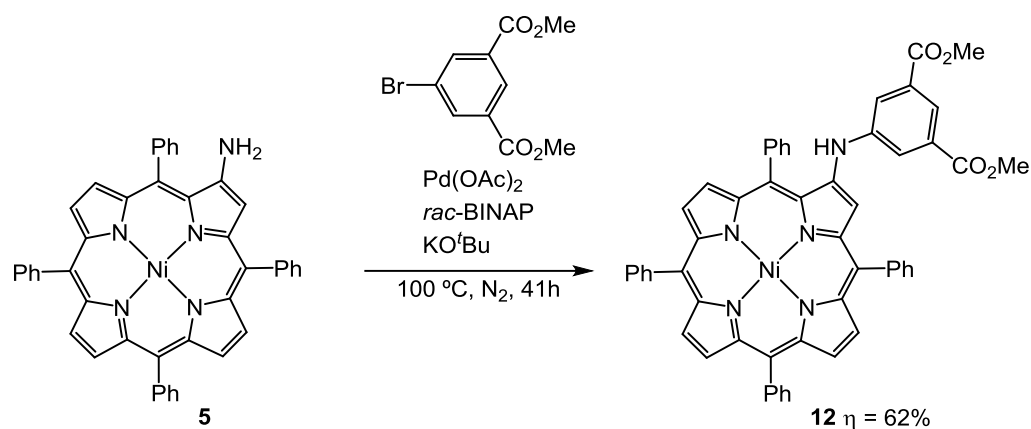


Figura 43 - Espectros de absorção dos derivados **11a** (azul) e **11b** (vermelho) em CH₂Cl₂.

2.3 Síntese de 2-(3,5-dicarboxiaminofenil)porfirinas 14a,b

2.3.1 Reação entre (2-amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel(II) **5** e 5-bromoisoftalato de dimetilo

Na reação de acoplamento de Ni(II)-2-NH₂-TPP **5** com 5-bromoisoftalato de dimetilo em condições de Buchwald seguiu-se o procedimento descrito anteriormente. Assim, o derivado halogenado e a porfirina **5** foram dissolvidos em tolueno e posteriormente adicionou-se acetato de paládio, *rac*-BINAP e *tert*-butóxido de potássio (**Esquema 23**). A mistura reacional foi mantida a 100 °C durante 41 horas sob atmosfera de azoto. A reação foi terminada segundo os procedimentos habituais e depois purificada por coluna de sílica gel usando como eluente uma mistura de hexano/diclorometano (1:3,5). O derivado **12** foi obtido com um rendimento de 62%, após a sua cristalização em diclorometano/hexano.



Esquema 23

A estrutura do derivado **12** foi confirmada recorrendo às técnicas espectroscópicas de RMN de ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC, NOESY, HRMS e UV-vis.

No respetivo espetro de RMN de ^1H (**Figura 44**) surge um sinal sob a forma de singuleto localizado a δ 6,44 ppm que não se correlaciona com qualquer carbono no espetro de HSQC, e logo corresponde à ressonância do próton *NH* do resíduo de anilina. A δ 3,96 e 8,37 ppm surgem os singuletos correspondentes às ressonâncias dos prótons dos grupos metoxilo e do próton H-3, respetivamente, e cujos sinais de carbono se encontram a δ 52,4 e 113,8 ppm.

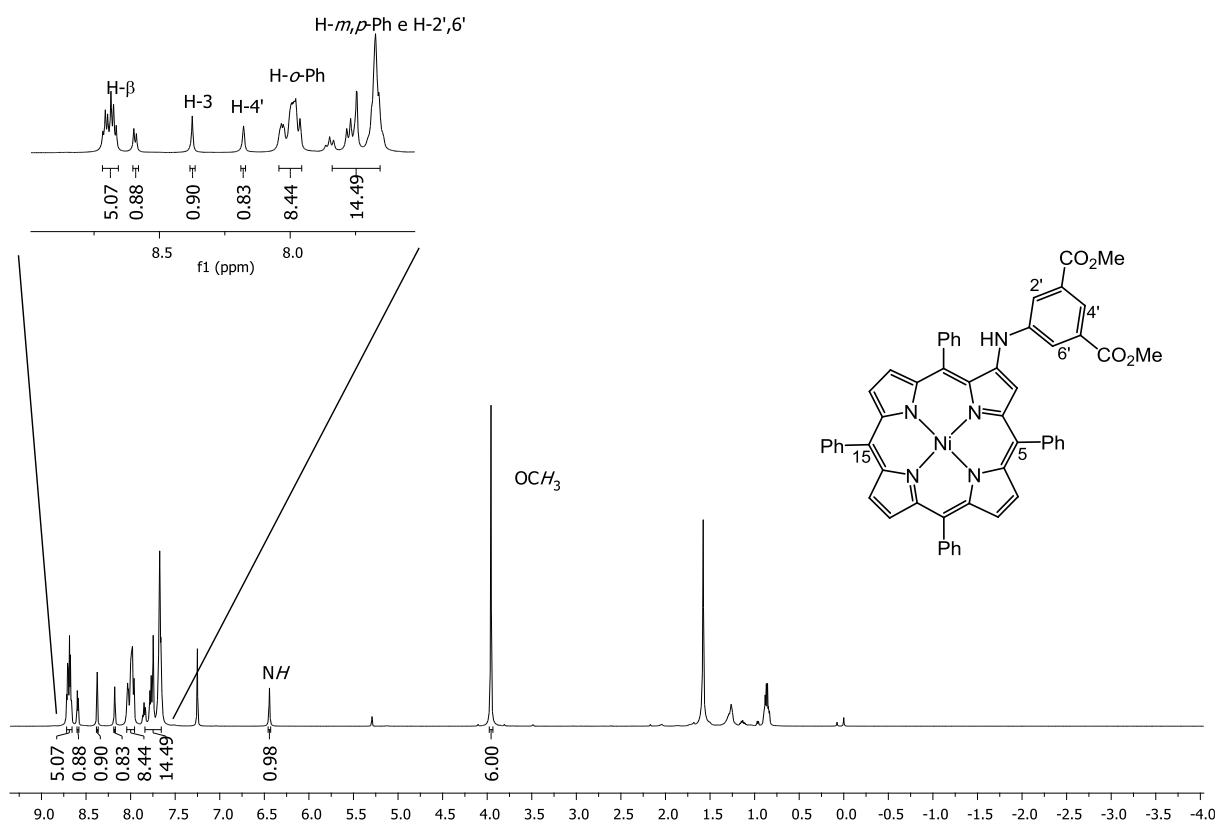


Figura 44 - Espectro de RMN de ^1H do derivado **12** (500MHz, CDCl_3).

A atribuição do sinal correspondente à ressonância dos prótons H-2',6' localizado a δ 7,75 ppm ($J = 1,1$ Hz), foi feita através do espectro de NOESY, **Figura 45**, onde este se correlaciona com os singletos atribuídos aos prótons NH e H-3. O sinal atribuído ao próton H-4' surge a δ 8,18 ppm, sob a forma de um tripleto ($J = 1,1$ Hz). Os respectivos sinais de carbono surgem a δ 113,8 (C-3), 120,5 (C-2',6') e 122,4 (C-4') ppm.

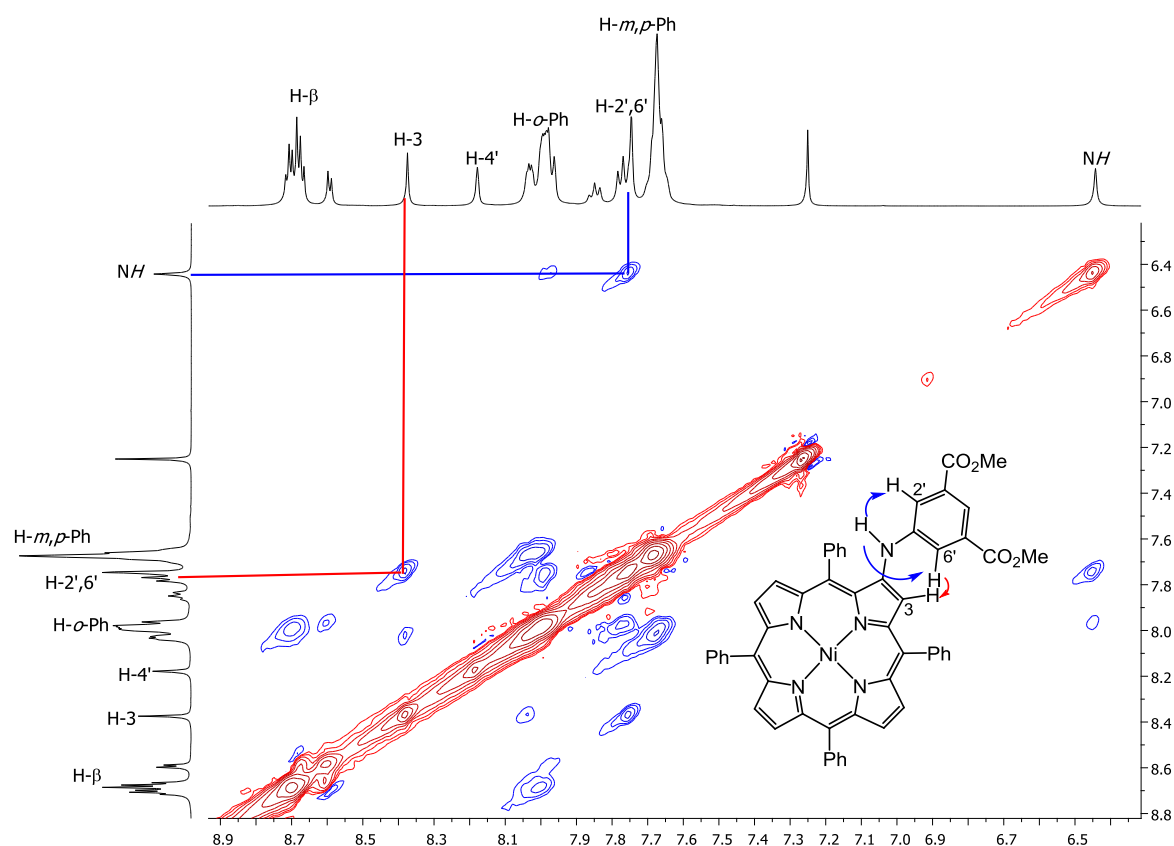


Figura 45 - Espectro de NOESY ^1H - ^1H do composto **12** (CDCl₃, 6,4-8,8 ppm).

O espectro de absorção (**Figura 46**) apresenta uma banda Soret a 416 nm e duas bandas Q localizadas a 538 e 571 nm, comportamento típico de porfirinas complexadas com íons metálicos.

No espectro de HRMS surge um sinal de razão m/z 877,2191 correspondente ao íon molecular ($\text{M}^{+\bullet}$) do composto desejado.

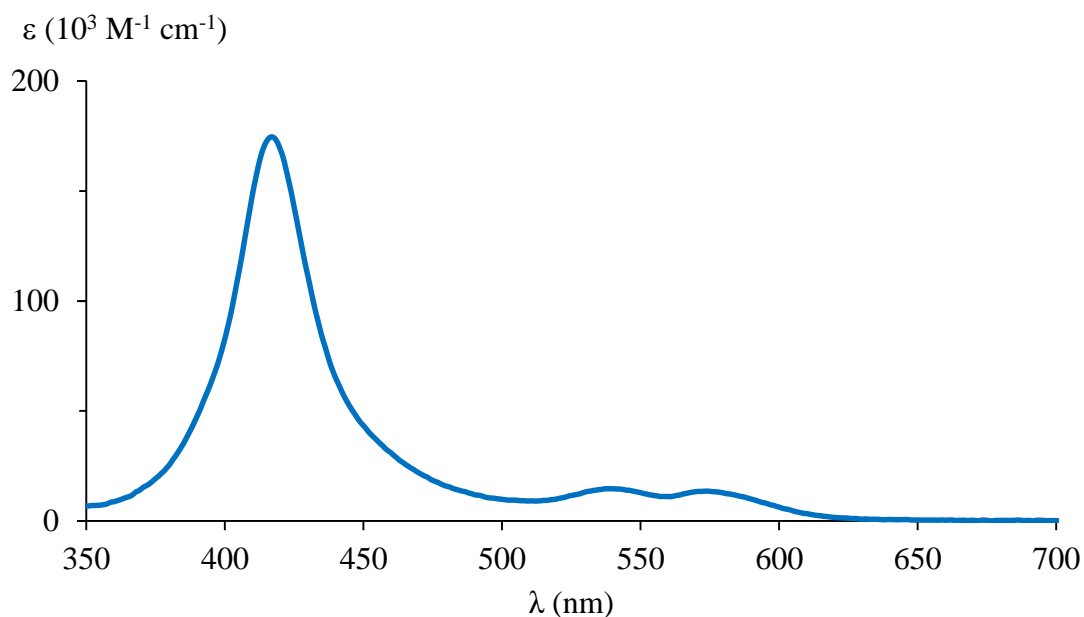
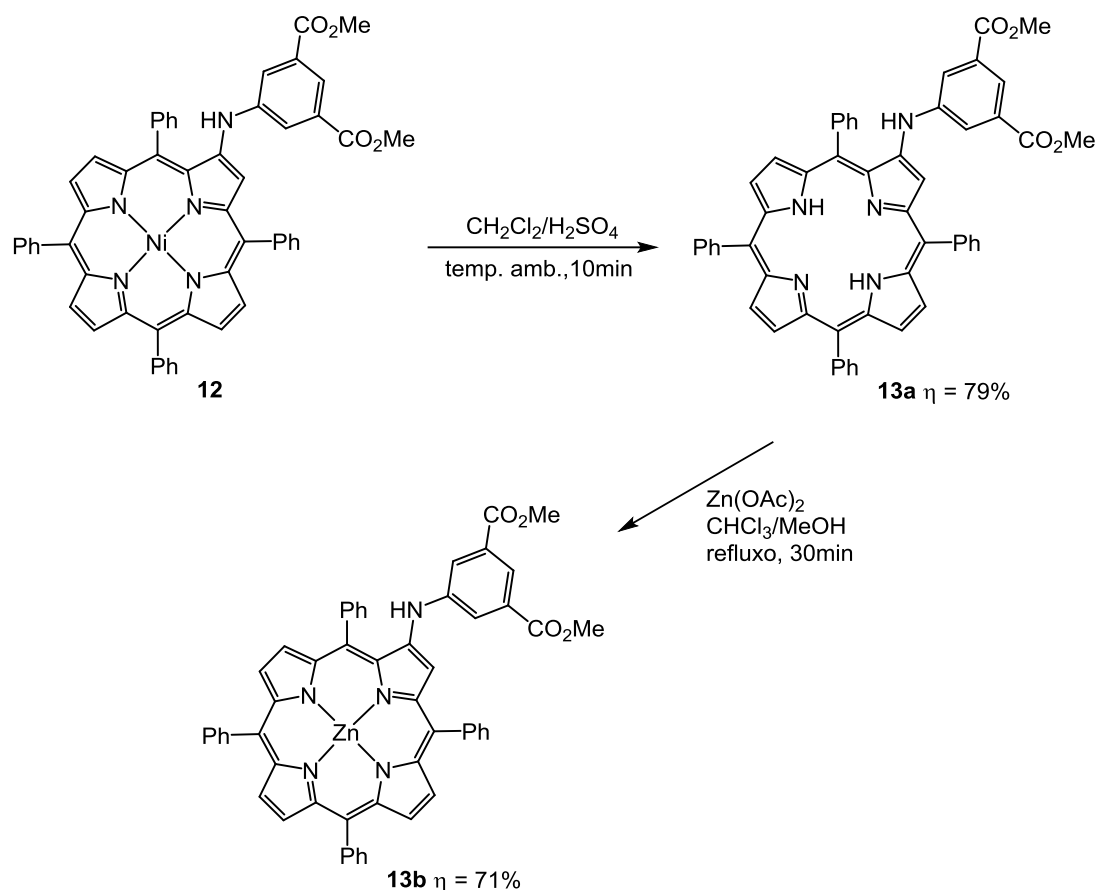


Figura 46 - Espectro de absorção do derivado **12** em CH₂Cl₂.

Com o intuito de aplicar este tipo de compostos em dispositivos DSSC, procedeu-se à remoção do íon Ni(II) e posterior complexação com Zn(II) (**Esquema 24**),^{3b} tendo-se obtido os derivados **13a** e **13b** com rendimento de 79 e 71%, respetivamente.



Esquema 24

As estruturas dos derivados **13a** e **13b** foram confirmadas recorrendo às técnicas espectroscópicas de RMN de ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC, NOESY, HRMS e UV-vis.

Pelo espectro de RMN de ^1H (**Figura 47**) verifica-se o aparecimento de um sinal sob a forma de singuleto localizado a δ -2,64 ppm, integrando para dois prótons e correspondente à ressonância dos prótons internos NH , que comprova a ocorrência da reação de descomplexação do derivado **12**. Mais uma prova do pretendido, é que no espectro de massa de alta resolução de **13a** surge um ião de razão m/z 822,3065 correspondendo ao ião molecular protonado $(\text{M}+\text{H})^+$ do composto em questão. Por fim, no seu espectro de UV-vis verifica-se a existência de uma banda Soret a 408 nm conjuntamente com um ombro a 440 nm e quatro bandas Q a 523, 563, 596 e 651 nm, como é tipicamente descrito na literatura para porfirinas sob a forma de base

livre.

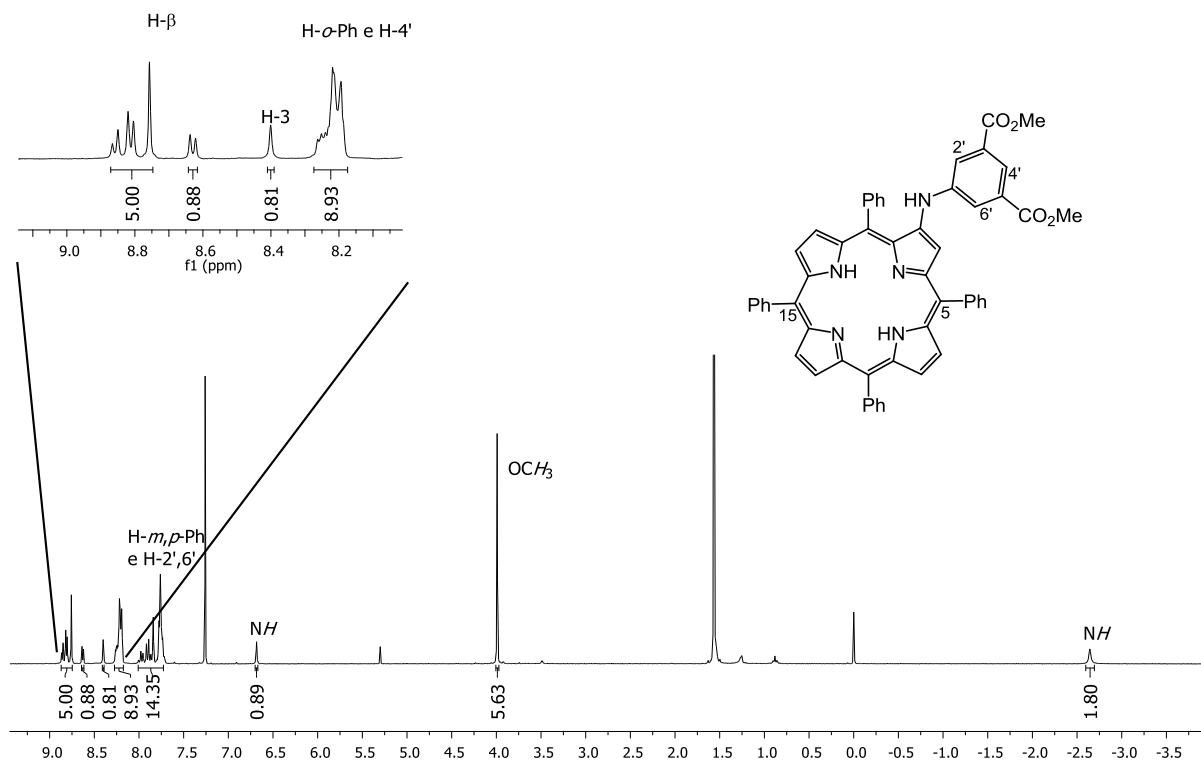


Figura 47 - Espectro de RMN de ^1H do derivado **13a** (300MHz, CDCl_3).

No que se refere ao derivado **13b**, pelo espectro de RMN de ^1H (**Figura 48**) verifica-se que não surge o sinal correspondente à ressonância dos prótons internos NH, logo conclui-se que a reação de complexação com o ião metálico Zn(II) foi bem sucedida.

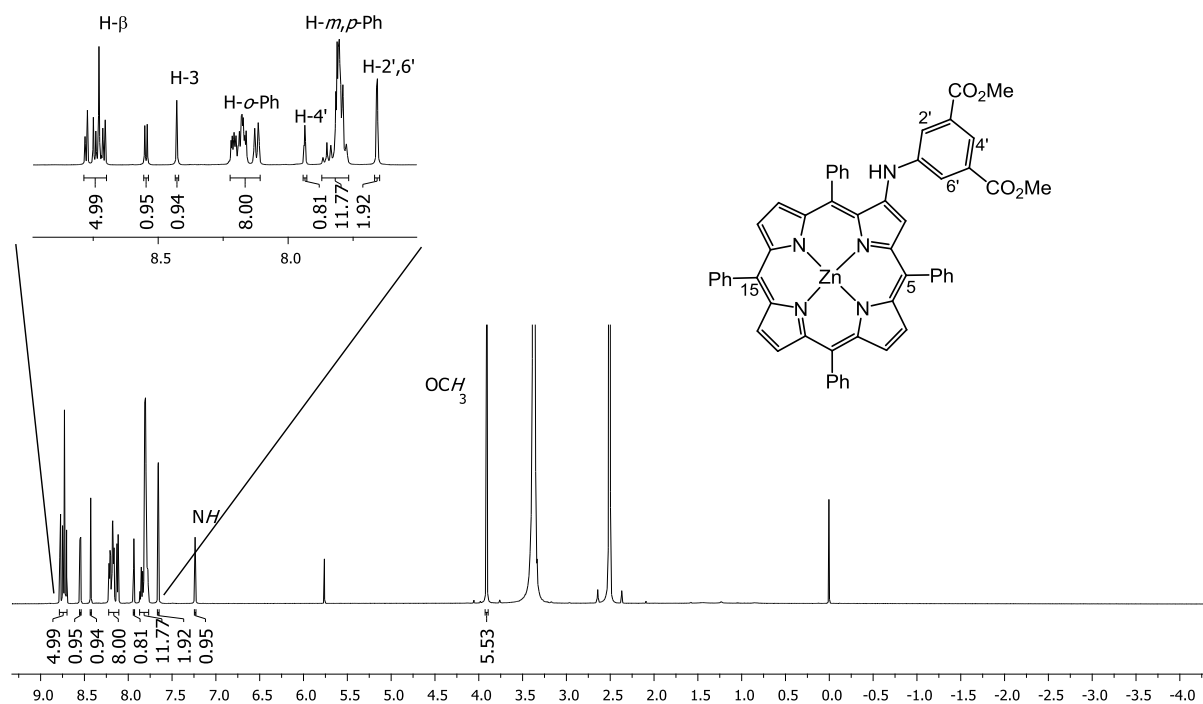
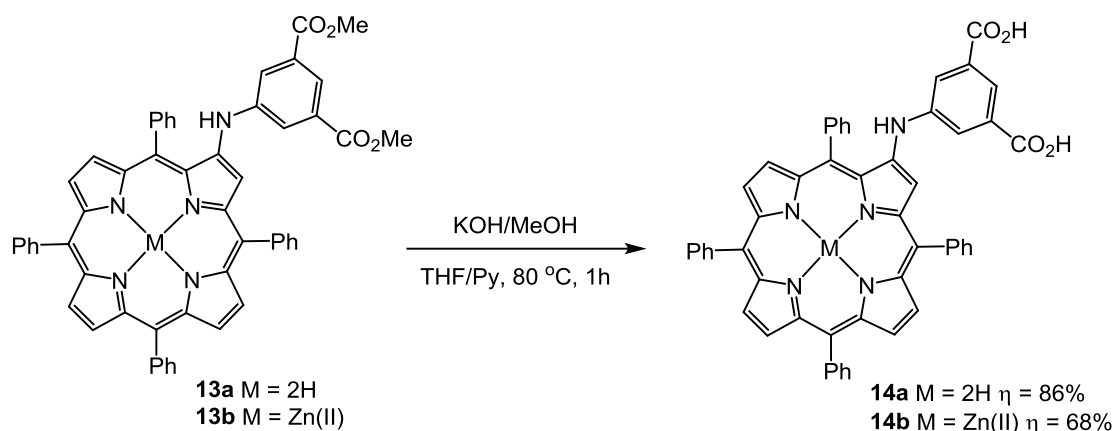


Figura 48 - Espectro de RMN de ^1H do composto **13b** (500MHz, $\text{DMSO-}d_6$).

O espectro de UV-vis de **13b**, quando comparado com o **13a**, apresenta um alargamento da banda Soret a que se juntam três bandas de menor intensidade localizadas a 557, 584 e 604 nm. Mais uma prova da ocorrência da reação de complexação com o ião metálico Zn(II) é vista no espectro de HRMS, uma vez que surge um sinal de razão m/z 884,2207 correspondente ao ião molecular protonado $(\text{M}+\text{H})^+$ do composto pretendido.

De seguida, procedeu-se à reação de hidrólise dos derivados **13a** e **13b** (Esquema 25) de modo a obter o correspondente derivado porfirínico com grupos de ancoragem à superfície de TiO_2 . A metodologia usada para estas reações foi descrita anteriormente, tendo-se obtido os derivados **14a** e **14b** com rendimento de 86 e 68%, respetivamente.



Esquema 25

As estruturas dos derivados **14a,b** foram confirmadas recorrendo às técnicas espectroscópicas de RMN de ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC, NOESY, HRMS e UV-vis.

O espectro de HRMS de **14a** apresenta um ião de razão m/z 794,2759 correspondente ao ião molecular protonado $(M+H)^+$, que quando comparado com o do seu precursor (m/z 822,3065) comprova a ocorrência de reação de hidrólise. A ausência da ressonância dos prótons dos grupos metoxilo $\delta \approx 4$ ppm no espectro de RMN de ^1H (**Figura 49**) também está de acordo com o pretendido.

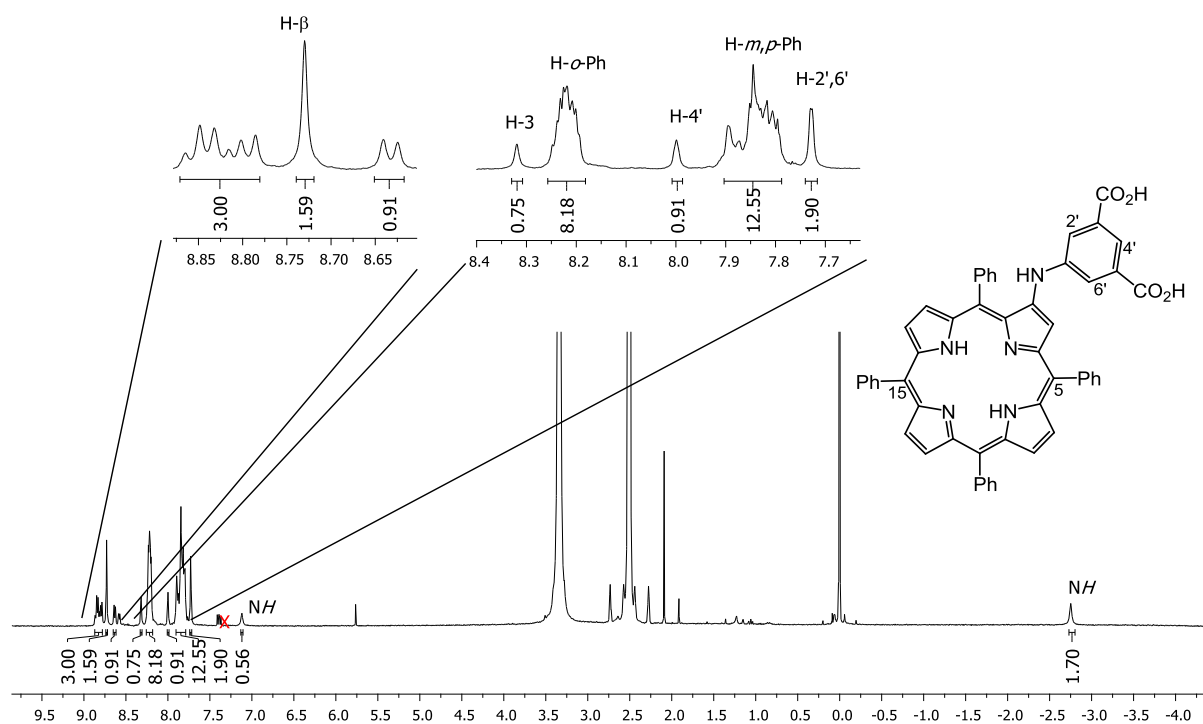


Figura 49 - Espetro de RMN de ^1H do derivado **14a** (300MHz, $\text{DMSO-}d_6$).

Tal como se verificou para o derivado **14a**, no espectro de RMN de ^1H de **14b** (**Figura 50**) não surge o sinal correspondente à ressonância dos prótons do grupo metoxilo, que em conjunto com o singuleto largo localizado δ 13,20 ppm atribuído à ressonância dos prótons dos grupos carboxilo, demonstra que ocorreu a reação de hidrólise do derivado **13b**. O espectro de HRMS mostra um sinal de razão m/z 855,1819 correspondente ao ião molecular ($\text{M}^{+\bullet}$) do composto esperado.

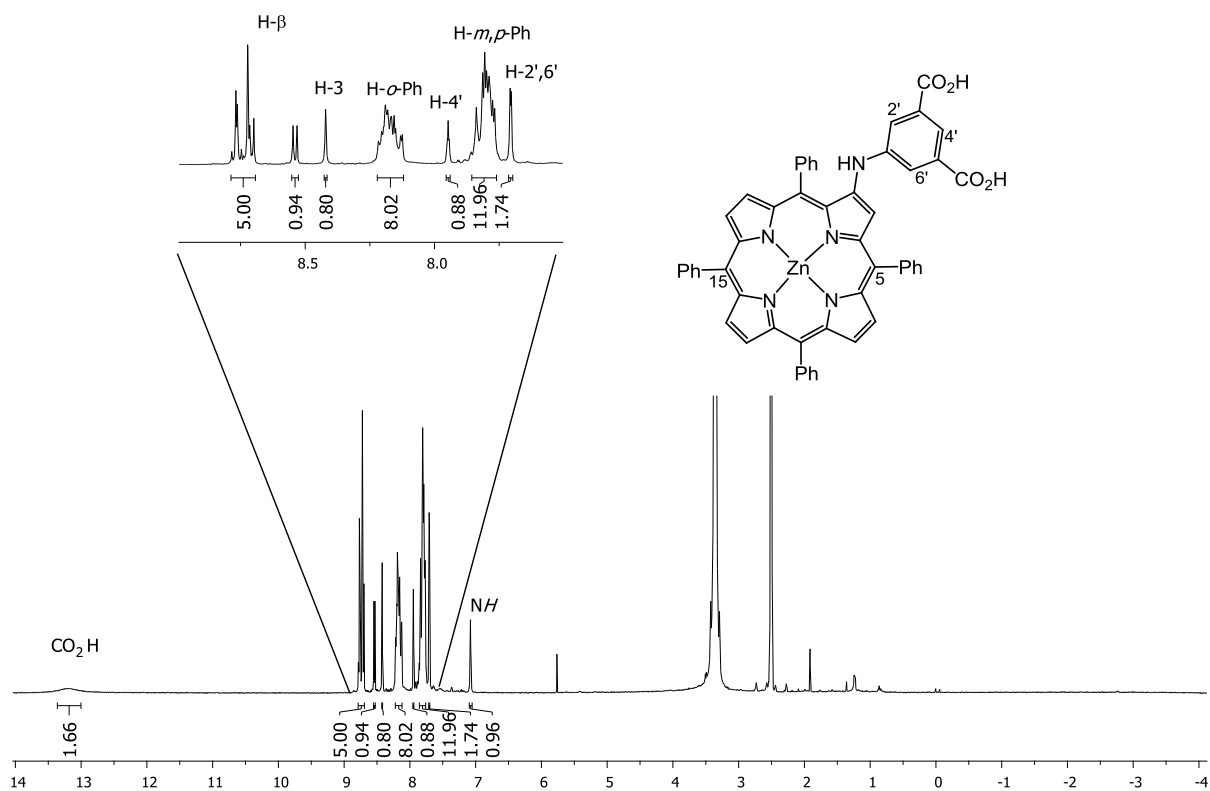


Figura 50 - Espetro de RMN de ^1H do derivado **14b** (300MHz, $\text{DMSO}-d_6$).

Os espectros de absorção de **14a,b** (**Figura 51**) apresentam uma banda Soret alargada localizada entre 400-500 nm seguida de um conjunto de bandas Q, e em que o número destas últimas varia consoante a presença ou ausência de um ião metálico no interior do macrociclo. Como já foi referido esta característica é fundamental para a aplicação deste tipo de compostos em DSSCs.

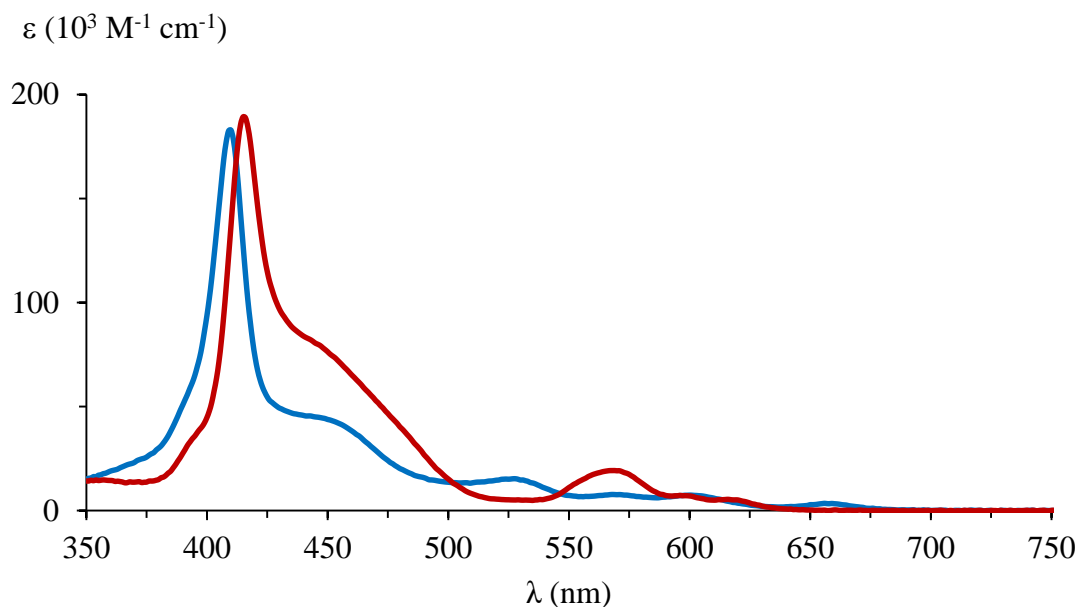
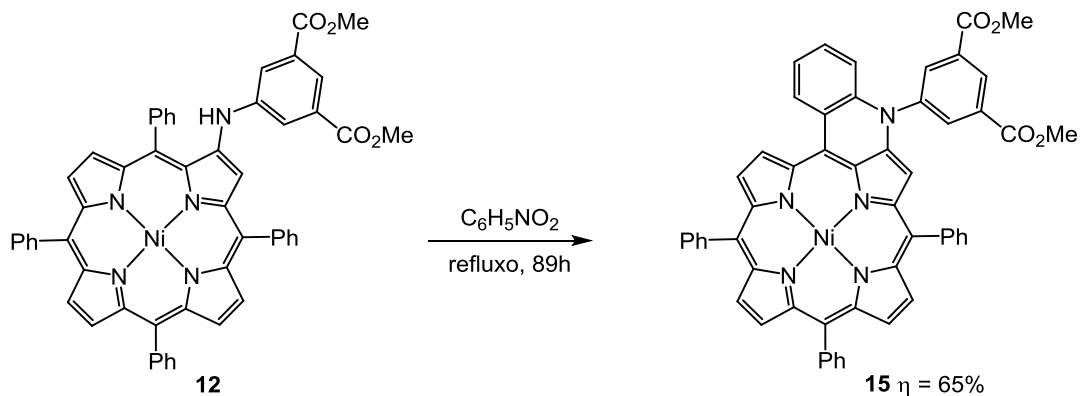


Figura 51 - Espectros de absorção dos derivados **14a** (azul) e **14b** (vermelho) em DMSO.

2.4 Síntese da *N*-(3,5-dicarboxifenil)quinolino[2,3,4-*at*]porfirina **17a**

Com o intuito de se obter porfirinas de anéis fundidos, procedeu-se à reação de ciclização oxidativa do derivado **12** em nitrobenzeno a refluxo (**Esquema 26**)⁴⁵ que deu origem ao derivado **15** com um rendimento de 65%.



Esquema 26

A estrutura do derivado **15** foi confirmada recorrendo às técnicas espectroscópicas de RMN de ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC, HRMS e UV-vis.

A primeira evidência para a ocorrência da reação de ciclização advém do facto do singuleto localizado a δ 6,44 ppm atribuído à ressonância do protão NH do resíduo de anilina do derivado **12** não surgir agora no espectro de RMN de ^1H de **15** (**Figura 52**), ao que se junta o aparecimento de três multipletos (δ 7,89 - 8,05 ppm) integrando cada um deles para dois protões e correspondentes à ressonância dos $\text{H-}o\text{-Ph}$. Também pelo mesmo espectro é possível ver que a δ 4,02 e a 7,54 ppm surgem os singuletos correspondentes às ressonâncias dos protões dos grupos metoxilo e do protão β -pirrólico H-3 , respetivamente, e cujos sinais de carbono surgem a δ 52,8 e 99,7 ppm.

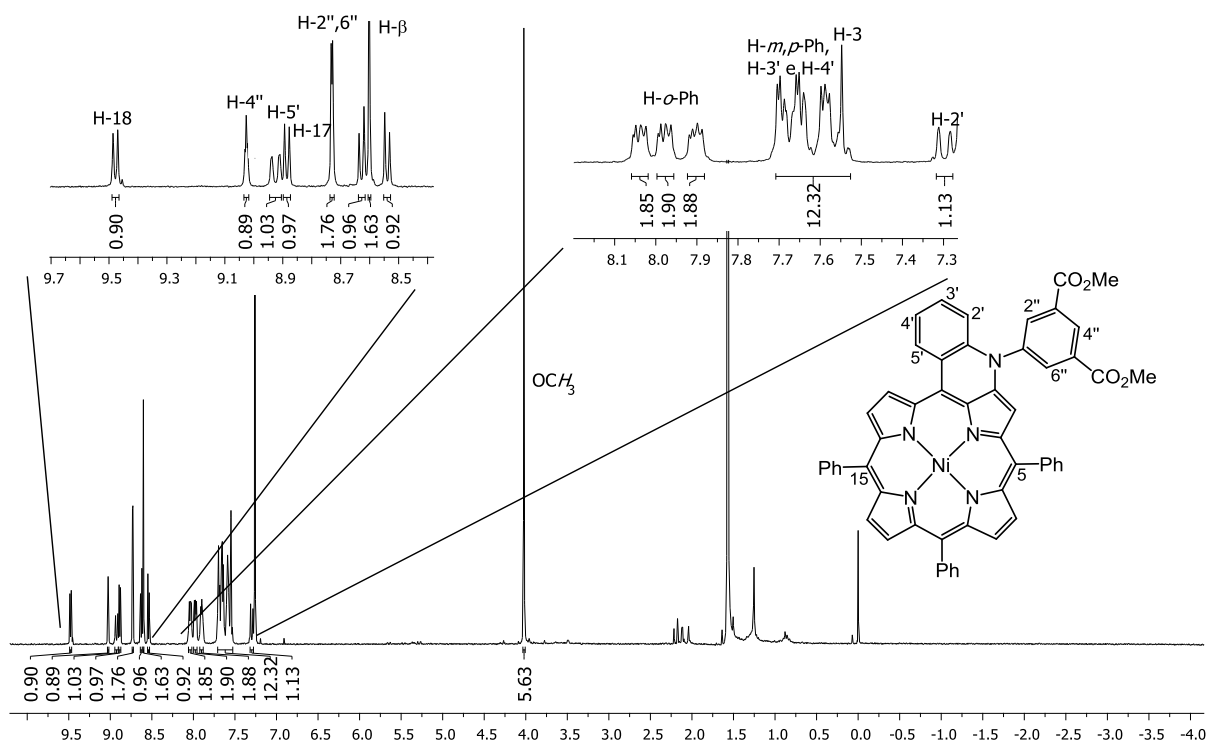


Figura 52 - Espectro de RMN de ^1H do derivado **15** (300MHz, CDCl_3).

Pelo espectro de NOESY de **15** (**Figura 53**) identificaram-se os sinais correspondentes aos prótons H-18 e H-5', pois o próton que surge sob a forma de um duplete a δ 9,48 ppm ($J = 4,8$ Hz) correlaciona-se com o próton que surge sob a forma de um duplete a δ 8,89 ppm ($J = 4,8$ Hz), correspondendo aos prótons H-18 e H-17, respectivamente. O próton H-5' surge sob a forma de um duplo duplete ($J = 1,0$ e $8,1$ Hz) a δ 8,92 ppm e correlaciona-se com os prótons H-4' e H-3' localizados no multipeto a δ 7,58-7,70 ppm, e também com o próton H-18.

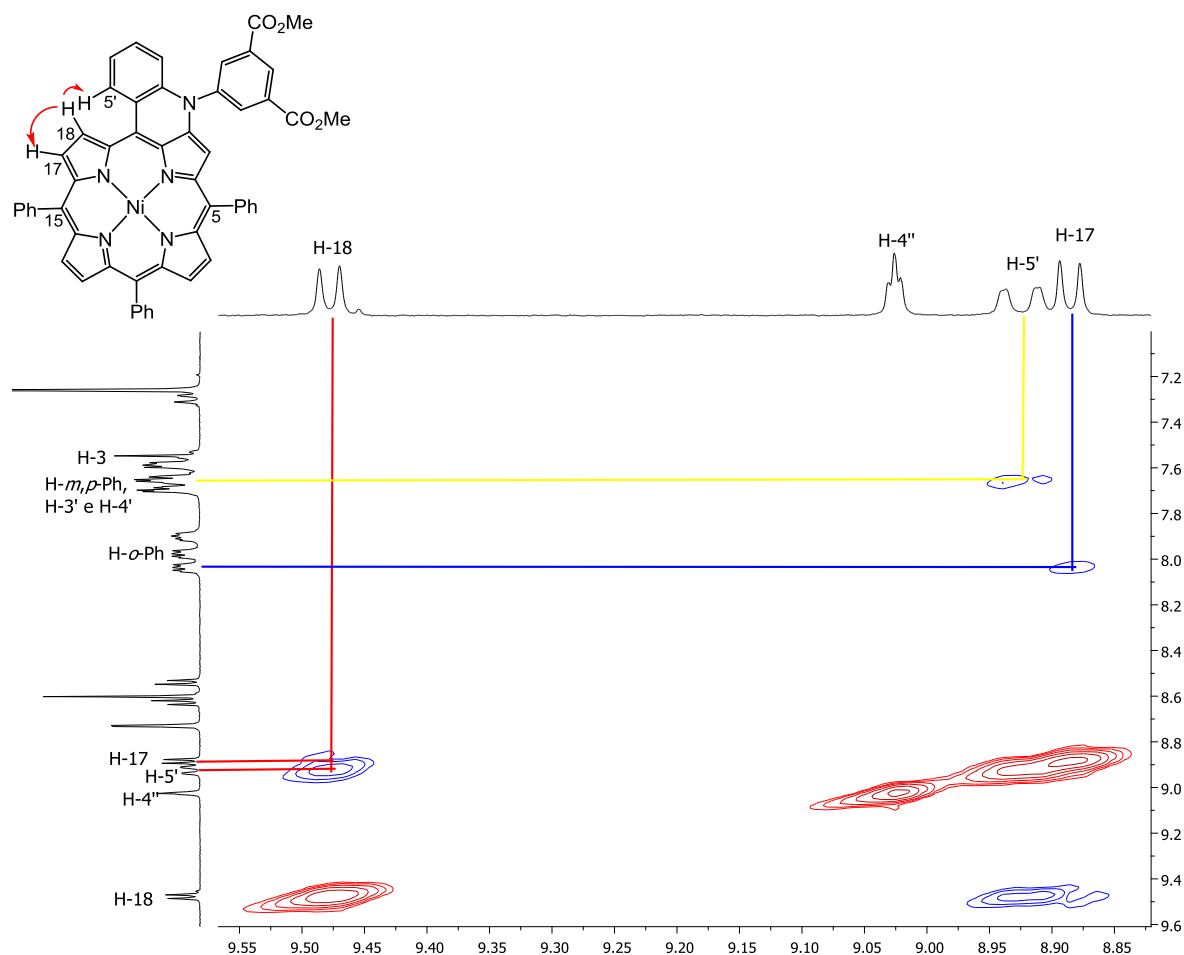


Figura 53 - Espetro de NOESY ^1H - ^1H do composto **15** (CDCl_3 , 7,1-9,6 ppm).

No que se refere à atribuição dos sinais correspondentes às ressonâncias dos prótons H-2'',6'', localizado a δ 8,73 ppm sob a forma de um duplete ($J = 1,4$ Hz), e do próton H-4'', que surge sob a forma de um tripeto localizado a δ 9,03 ppm ($J = 1,4$ Hz), estas foram confirmadas através dos espectros de COSY (**Figura 54**) e de HMBC (**Figura 55**), onde no último, em

particular, estes dois sinais se correlacionam com o sinal de carbono localizado a δ 165,3 ppm correspondente aos grupos carbonilo.

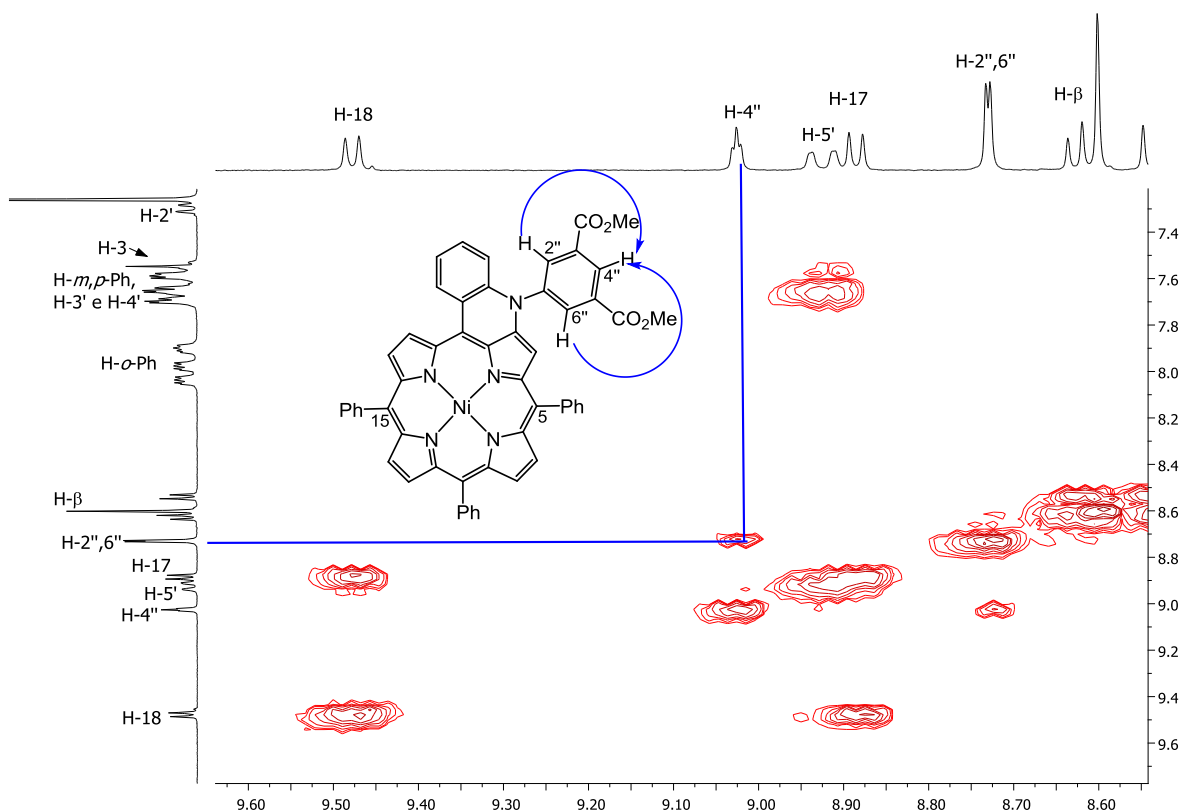


Figura 54 - Espetro de COSY ^1H - ^1H do composto **15** (300 MHz, CDCl_3).

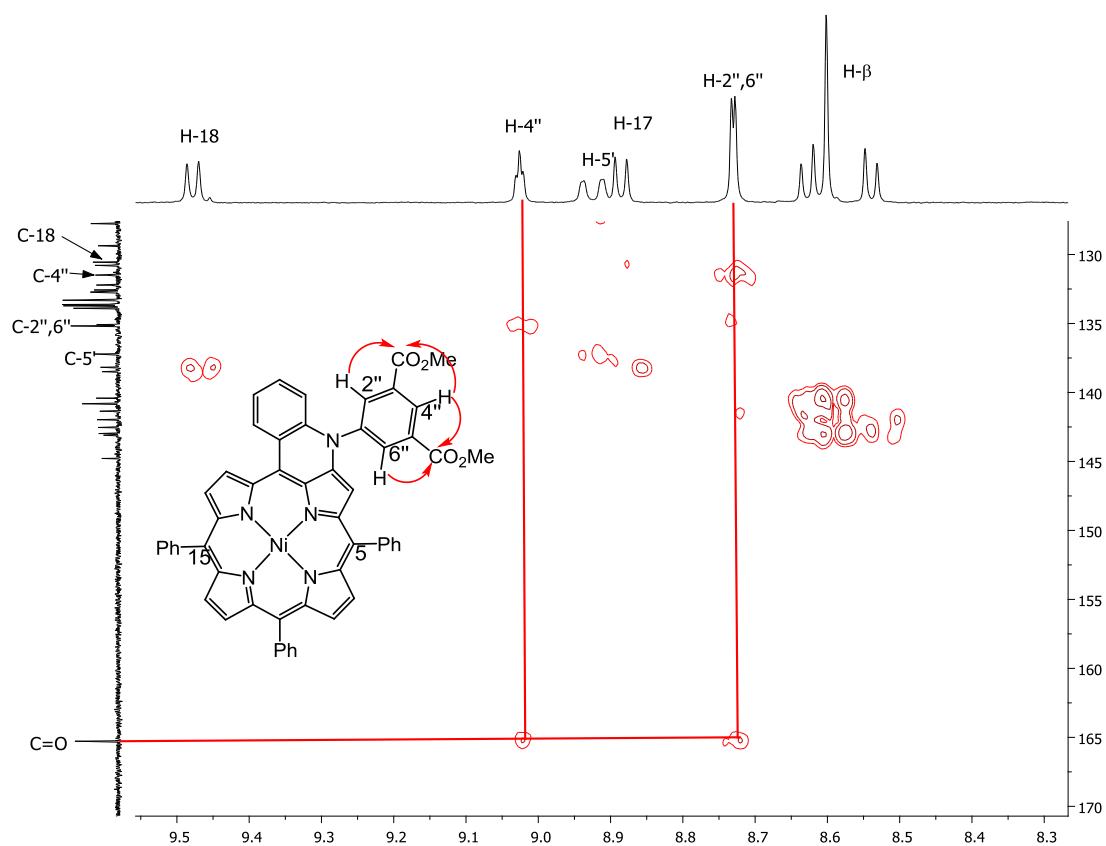


Figura 55 - Espetro de HMBC ^1H - ^{13}C do composto **15** (CDCl_3 , 8,3-9,6 ppm/130-170 ppm).

O espectro de absorção de **15** (**Figura 56**) apresenta um alargamento da banda Soret situada a 400-500 nm, quando comparado com o espectro de absorção do derivado mais simples **12** (**Figura 46**), e em seguida surgem três bandas Q a 553, 600 e 625 nm. No espectro de massa de alta resolução surge um sinal de razão m/z 875,2038, correspondente ao ião molecular (M^+), que quando comparado com o do seu precursor (m/z 877,2191) indica que ocorreu a reação de ciclização do derivado **12**.

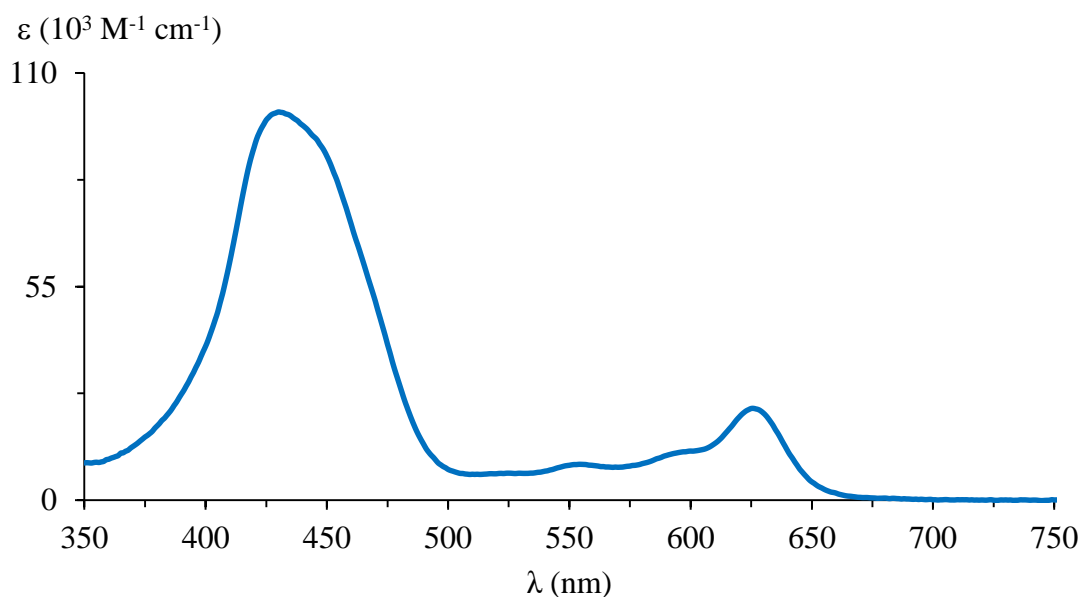
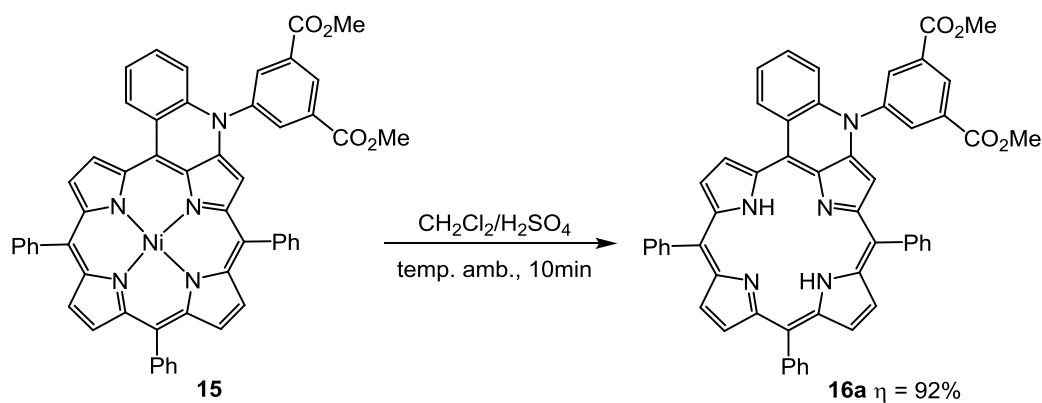


Figura 56 - Espectro de absorção do derivado **15** em CH_2Cl_2 .

Como referido anteriormente, o íon Ni(II) é fotoquimicamente inativo e então, procedeu-se à reação de descomplexação do derivado **15**. A uma solução de **15** em diclorometano foi adicionado ácido sulfúrico (**Esquema 27**). Após neutralização da mistura reacional com uma solução saturada de carbonato de potássio, seguiram-se os procedimentos habituais de lavagem, extração da fase orgânica e secagem através de sulfato de sódio anidro. O derivado **16a** pretendido foi obtido com um rendimento de 92%, após cristalização em diclorometano/hexano.



Esquema 27

A estrutura do derivado **16a** foi confirmada recorrendo às técnicas espectroscópicas de RMN de ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC, MS e UV-vis.

Pela análise do espectro de RMN ^1H (**Figura 57**) verifica-se o aparecimento de um sinal a δ -1,40 ppm, integrando para dois prótons e correspondendo à ressonância dos prótons internos NH , que indica a ocorrência da reação de descomplexação do derivado **15**.

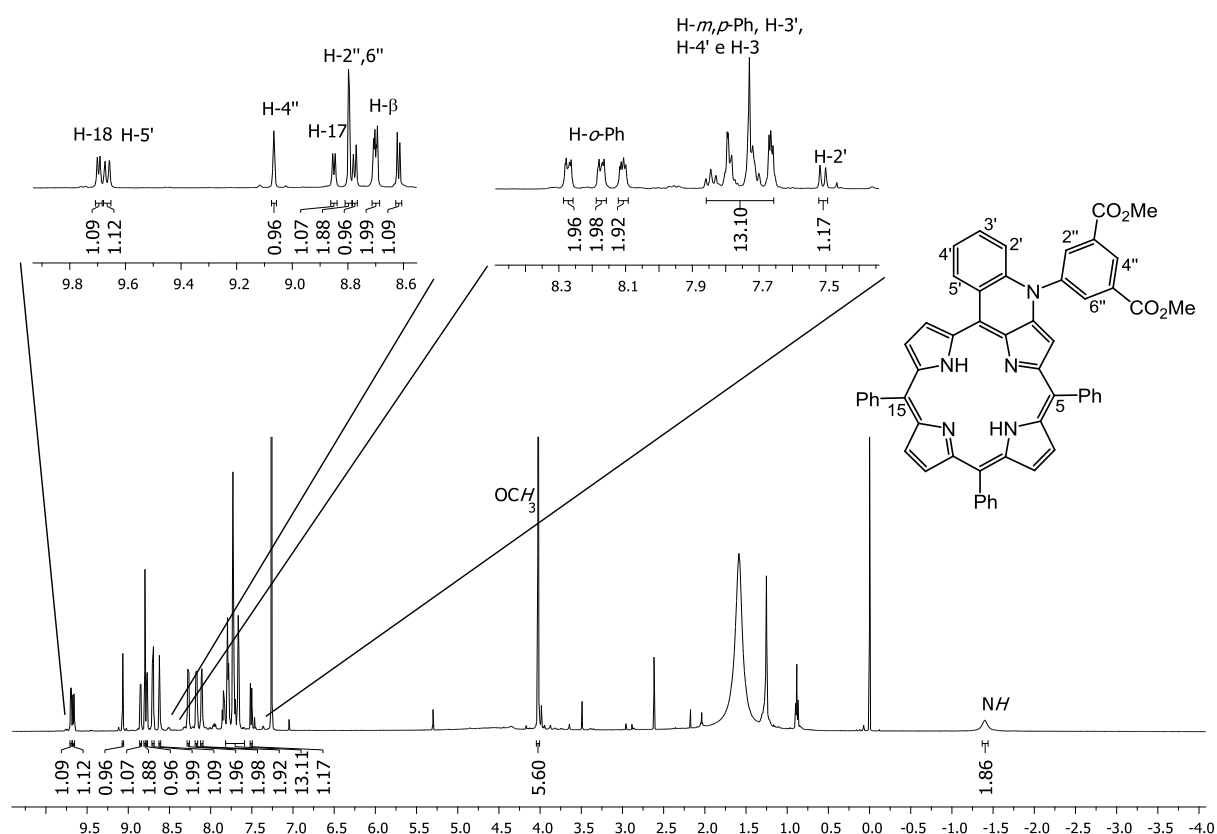
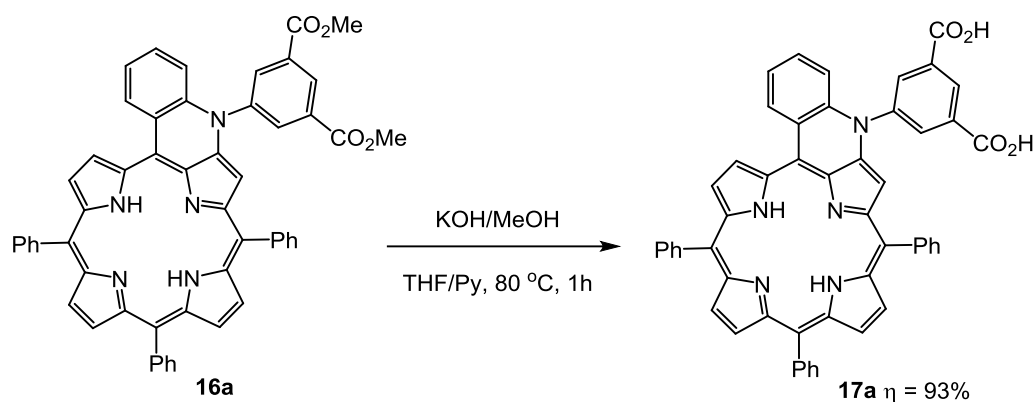


Figura 57 - Espectro de RMN de ^1H do derivado **16a** (500MHz, CDCl_3).

Como já foi antes referido, para que um derivado possa ser usado como corante em DSSCs precisa de ter na sua estrutura um grupo de ancoragem à superfície de TiO_2 . Então, de seguida, procedeu-se à reação de hidrólise do derivado **16a** segundo a metodologia descrita anteriormente (**Esquema 28**) e obteve-se o derivado **17a** com um rendimento de 93%.



Esquema 28

A estrutura do derivado **17a** foi confirmada recorrendo às técnicas espectroscópicas de RMN de ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC, MS e UV-vis.

O espectro de massa do derivado **17a** mostra um sinal de razão m/z 792,2 correspondente ao ião molecular protonado $(\text{M}+\text{H})^+$ do composto pretendido, comprovando assim a ocorrência da reação de hidrólise. No espectro de RMN de ^1H (**Figura 58**) verifica-se que o sinal correspondente à ressonância dos prótons dos grupos metoxilo presentes em **16a** não surge agora no espectro, corroborando assim a informação anterior.

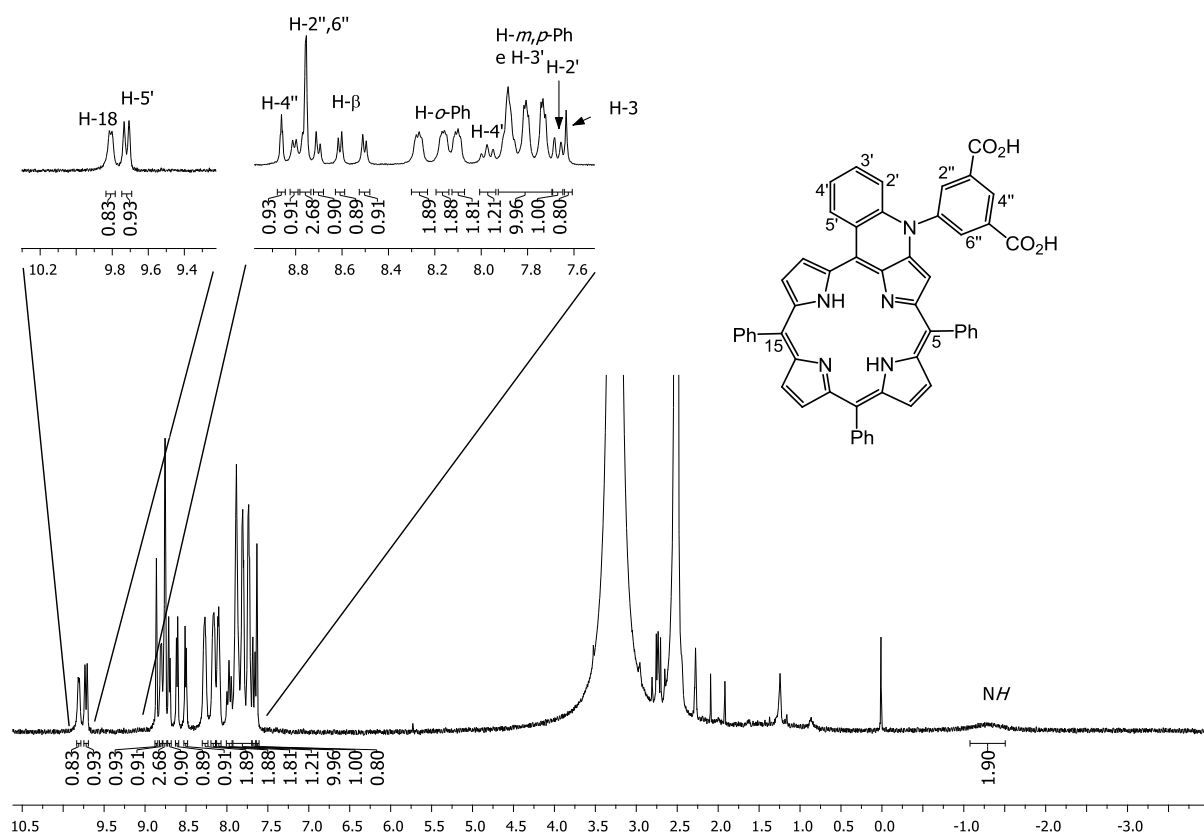


Figura 58 - Espetro de RMN de ^1H do derivado **17a** (300MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 45 °C).

É de referir que derivado cicлизado **17b** representado no **Esquema 14** foi preparado pelo bolseiro Tiago Duarte no âmbito do projeto exploratório EXPL/QEQ-QOR/0906/2013.

Em suma, verificou-se que a reação de acoplamento catalisada por paládio entre o derivado porfirínico **5** e 4-iodobenzoato de metilo ou 5-bromoisoftalato de dimetilo resultou na formação dos derivados **6** e **12** pretendidos. Posteriormente, uma sequência reacional de descomplexação/complexação e hidrólise básica redundou na obtenção dos derivados **8a,b** e **14a,b**. Sabendo que a extensão do sistema eletrónico π resulta num espetro eletrónico com bandas de absorção na região do vermelho (**Figura 59**), característica sobejamente importante para que um dado derivado porfirínico possa ser usado como corante em DSSCs, então procedeu-se à reação de cicлизация oxidativa dos derivados **6** e **12**, e posterior

descomplexação/complexação seguida de hidrólise básica para levar à formação dos derivados **11a,b** e **17a**.

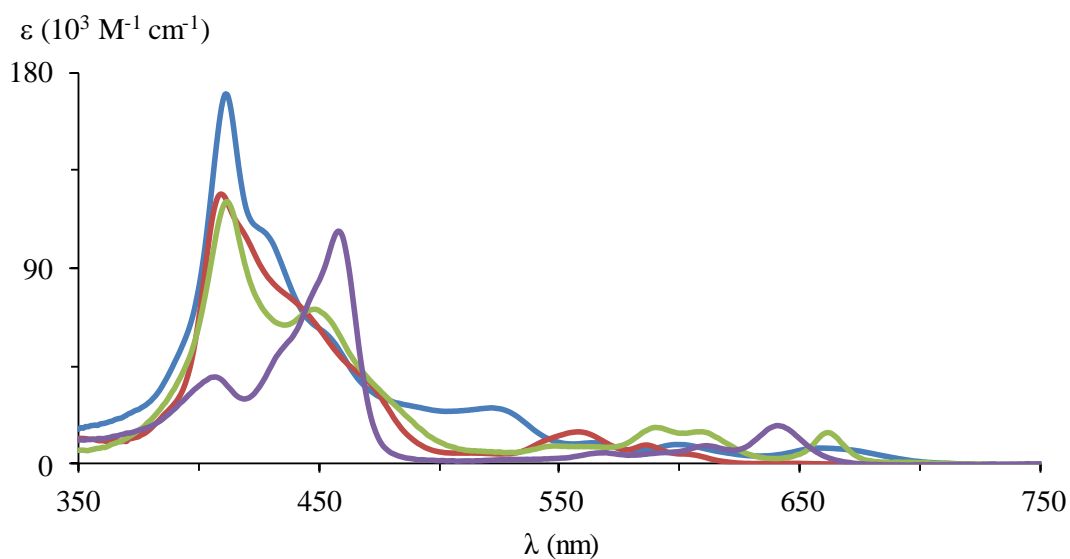


Figura 59 - Espectros de absorção dos derivados **8a** (azul), **8b** (vermelho), **11a** (verde) e **11b** (roxo) em CH₂Cl₂.

As estruturas de todos os derivados sintetizados foram confirmadas recorrendo às técnicas espectroscópicas adequadas.

Posto isto, alguns destes compostos já foram objeto de estudo como corantes em DSSCs e agora os resultados obtidos serão devidamente explicitados.

CAPÍTULO 3

**Aplicação de macrociclos porfirínicos com caráter dador-aceitador de
elétrões em DSSCs**

3. Aplicação de macrociclos porfirínicos com caráter dador-aceitador de elétrons em DSSCs

• Estudos eletroquímicos

Para avaliar a capacidade de injeção de elétrons do corante fotoexcitado para a superfície de TiO₂ estudou-se o comportamento eletroquímico dos derivados porfirínicos sintetizados **7a,b** e das respectivas β -(*p*-carboxiaminofenil)porfirinas **8a,b** através de voltametria cíclica (CV, do inglês *cyclic voltammetry*), e tendo os seus níveis de energia HOMO/LUMO sido comparados com os do eletrólito (par redox I⁻/I₃⁻) e do TiO₂. Os dados eletroquímicos obtidos pelo Doutor Bernardo Iglesias (bolseiro de Pós-Doutoramento no exterior (PDE) – CNPq) estão sumariados na **Tabela 1** e **2** e o diagrama de energia está representado na **Figura 60**. Como se pode verificar, o primeiro potencial de oxidação (E_{ox}^1) de **8a** e **7a** é 0,63 e 0,57 V, respetivamente, enquanto que para os respetivos complexos de Zn(II) é 0,84 e 0,41 V.

Os valores de E_{HOMO} calculados através da equação $E_{HOMO} = - [4,8 + E_{ox}]$ eV,⁸⁴ foram -5,43 e -5,37 eV para os derivados porfirínicos **8a** e **7a**, enquanto que para os respetivos complexos de Zn(II) **8b** e **7b** foram -5,64 e -5,21 eV, respetivamente. Os valores de E_{LUMO} , calculados a partir de $[E_{HOMO} + E_{0-0}]$, onde $E_{0-0} = 1240/\lambda_{int}$, foram -3,48 e -3,41 eV para os derivados porfirínicos **8a** e **7a** e para os complexos de Zn(II) -3,50 e -3,09 eV, respetivamente. Estes resultados mostram que os níveis de energia LUMO para todos os derivados porfirínicos são significativamente mais altos do que o nível de energia da banda de condução do TiO₂ (-3,90 eV), o que proporciona a diferença de energia necessária para uma injeção eficiente de elétrons, e os seus níveis HOMO são mais baixos que o nível de energia do par redox I⁻/I₃⁻ (-4,85 eV),⁸⁵ o que permite a regeneração do corante.

Tabela 1 - Potenciais redox dos derivados porfirínicos **7a,b** e **8a,b**

Porfirina	E_{red}^3	E_{red}^2	E_{red}^1	E_{ox}^1	E_{ox}^2	E_{ox}^3
7a	----	-1,97	-1,54	+0,57	+0,85	----
7b	----	-2,15	-1,79	+0,41	+0,62	+1,16
8a	-1,87	-1,56	-1,22	+0,63	+0,86	+1,22
8b	-1,37	-1,32	-0,78	+0,84	+1,11	----

Voltametria cíclica realizada em diclorometano (**7a,b** e **8a**) ou DMF (**8b**) contendo NBu₄PF₆ (0,1 M) a uma velocidade de varrimento de 100 mV/s. Todos os valores de potencial estão expressos em volt *versus* Fc/Fc⁺.

Tabela 2 - Propriedades eletroquímicas dos derivados porfirínicos **7a,b** e **8a,b**

Porfirina	$E_{\text{ox}}(\text{V})^a$	$\lambda_{\text{int}}(\text{nm})^b$	$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})^c$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})^d$	$\Delta E(\text{eV})^e$
7a	+0,57	632	-5,37	-3,41	1,96
7b	+0,41	585	-5,21	-3,09	2,11
8a	+0,63	637	-5,43	-3,48	1,94
8b	+0,84	579	-5,64	-3,50	2,14

^aPrimeiro potencial de oxidação; ^bDeterminado pela interseção dos espectro de absorção e emissão normalizados;

^c $E_{\text{HOMO}} = - [4,8 + E_{\text{ox}} (\text{vs SHE})]$; ^d $E_{\text{LUMO}} = [E_{\text{HOMO}} + E_{0-0}]$; ^e $\Delta E = [E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}]$. SHE (do inglês *standard hydrogen electrode*).

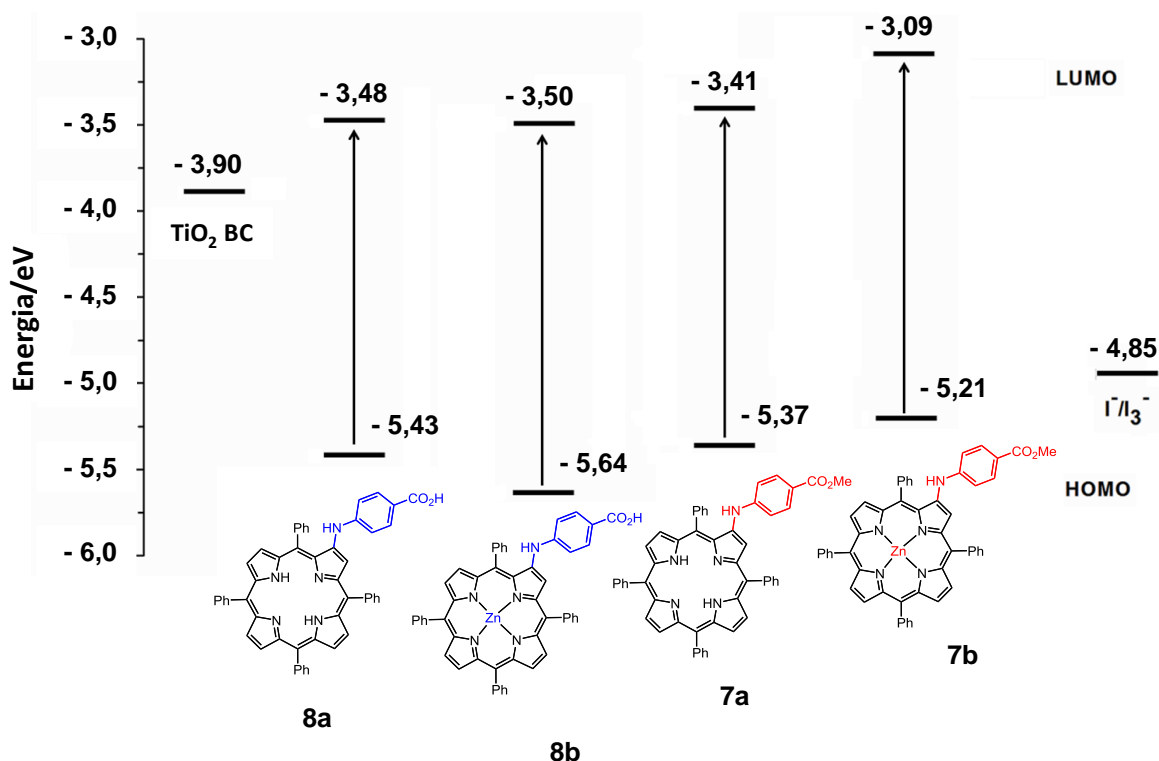


Figura 60 - Diagrama dos níveis de energia dos derivados porfirínicos **7a,b** e **8a,b**, do eletrólito e do TiO_2 .

• Desempenho fotovoltaico

As DSSCs foram preparadas de acordo com o seguinte procedimento: deposição da camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO, do inglês *fluorine-doped tin oxide*) em substratos de vidro pelo método de "spray-pyrolysis", e posteriormente aplicou-se a camada de TiO_2 (blocking layer), seguida de deposição de uma camada de TiO_2 nanoestruturado, deposição de uma camada difusora de TiO_2 , deposição do catalisador de platina, selagem com um polímero Surlyn, injeção do eletrólito I^-/I_3^- e aplicação de tinta de prata.

De modo a quantificar a eficiência dos novos derivados porfirínicos em células solares foi preparada em paralelo uma célula de referência usando como corante o Ruthenizer 535-bis TBA (N719). Na literatura este composto está descrito com uma eficiência de conversão de 11,2%.⁸⁶

As células foram caracterizadas pela curva de I-V (medida de corrente em função da tensão) com condições de irradiação estabelecidas: AM 1,5, intensidade da luz 1000 W/m² e à temperatura de 25 °C. A partir destas medições foram obtidos parâmetros como os da densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc} , do inglês *short circuit current density*), tensão em circuito aberto (V_{oc} , do inglês *open circuit voltage*) e fator de forma (FF, do inglês *fill factor*), resultando numa eficiência de conversão (η_{DSSC}) de 0,7% para **8a** e 1,5% para **8b**, calculada a partir da equação: $\eta_{DSSC} = J_{sc} \times V_{oc} \times FF$. Os resultados obtidos estão representados na **Tabela 3**.

Tabela 3 - Desempenho fotovoltaico dos derivados β -(*p*-carboxiaminofenil)porfirina **8a**, **8b** e N719

Corante	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{mV})$	FF(%)	$\eta_{DSSC}(\%)$
N719	20,4	601	45	5,5
8a	3,0	443	54	0,7
8b	6,3	477	49	1,5

O corante N719 foi usado como referência e o melhor desempenho em DSSCs descrito na literatura consta dos seguintes valores: $J_{sc} = 17,7 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $V_{oc} = 846 \text{ mV}$, $FF = 75\%$ e $\eta_{DSSC} = 11,2\%$.⁸⁶

Como se pode verificar através da **Tabela 3** a eficiência de conversão do complexo de Zn(II) **8b** foi mais elevada que a da base livre **8a**, e este resultado poderá ter sido causado pela maior capacidade de absorção por parte de **8b** (**Figura 61**). No entanto, a célula de referência mostrou uma eficiência cerca de metade do valor relatado na literatura,⁸⁶ e isto poderá estar relacionado com o modo de preparação dos dispositivos. Concluindo-se assim, que os derivados porfirínicos **8a,b** poderiam apresentar uma maior eficiência, cerca do dobro, do que a mostrada.

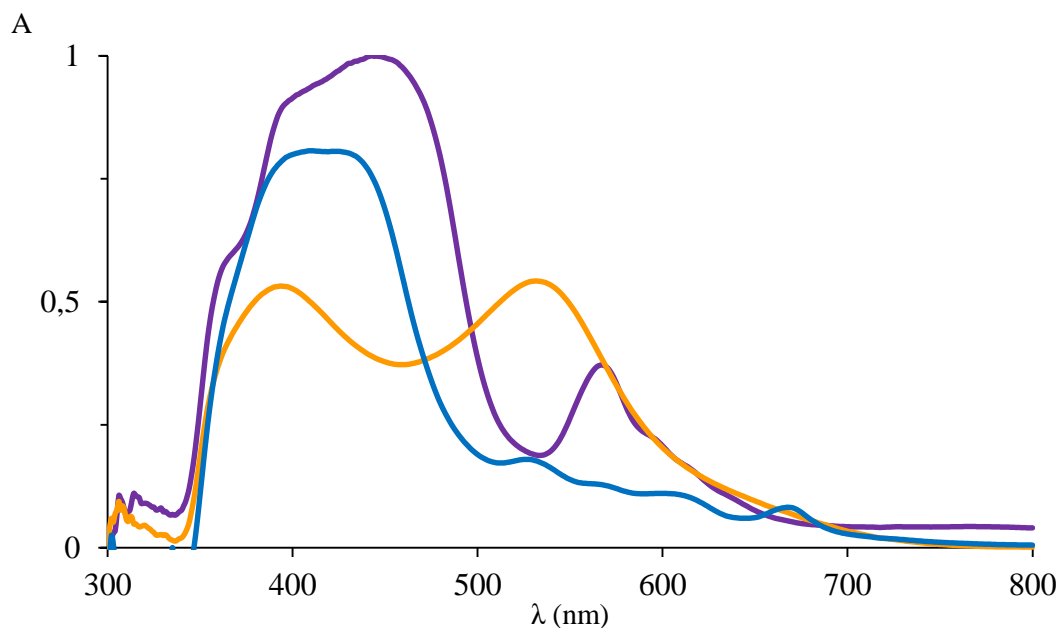


Figura 61 - Espectros de absorção do TiO₂/N719 (laranja), TiO₂/8a (azul) e TiO₂/8b (roxo).

A baixa eficiência de conversão da célula com base no derivado **8b** face àquela que incorpora o N719 poderá ter sido resultado da fraca injeção de elétrons para a camada de TiO₂ e/ou ao aumento da recombinação com o eletrólito. Uma indicação de que este fenómeno poderá ter ocorrido é o facto de na célula de referência o valor de V_{oc} ser 100 mV superior ao das células baseadas nas porfirinas **8a,b**. Este aumento de recombinação poderá ser também o resultado da formação de agregados do corante sobre a superfície de TiO₂.

CAPÍTULO 4

Conclusão e trabalho futuro

4. Conclusão e trabalho futuro

Como conclusão, a reação de acoplamento catalisada por paládio entre (2-amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel(II) **5** com 4-iodobenzoato de metilo ou 5-bromoisoftalato de dimetilo, seguida de uma sequência reacional de descomplexação/complexação e hidrólise básica das funções éster resultou na formação das β -(4-carboxifenilamino)porfirinas **8a,b** ou β -(3,5-dicarboxifenilamino)porfirinas **14a,b** com caráter dador-aceitador de elétrons. Sabe-se que estendendo o sistema eletrônico π , amplia-se a zona de absorção na zona do vermelho dos derivados porfirínicos. Tendo isso em conta, os derivados **6** e **12** foram sujeitos ao tratamento com nitrobenzeno de modo a promover a reação de ciclização oxidativa, seguindo-se de uma sequência de reações de descomplexação/complexação e hidrólise básica das funções éster, originando os derivados de anéis fundidos **11a,b** e **17a**.

De forma a verificar a possibilidade dos derivados porfirínicos serem usados como corantes em DSSCs, os derivados **8a,b** foram sujeitos a estudos eletroquímicos (voltametria cíclica) e os seus níveis de energia HOMO e LUMO comparados com os do TiO_2 e do eletrólito (I^-/I_3^-). Verificou-se que os níveis de energia LUMO para os derivados porfirínicos são mais elevados do que o nível de energia da camada de condução do TiO_2 e os níveis de energia HOMO inferiores ao do eletrólito, indicando assim que existe uma diferença de energia adequada para a injeção eficiente de elétrons e regeneração do corante.

Quando estes derivados foram aplicados em dispositivos DSSC obtiveram-se resultados de 0,7 e 1,5% de eficiência de conversão para **8a** e **8b**,⁸² respetivamente, ou seja, cerca de 30% do valor obtido com o corante de referência, o N719.

Num futuro próximo, far-se-ão estudos de DSSCs envolvendo os derivados **11a,b**, **14a,b** e **17a,b**, estes dois últimos grupos comportando duas funções ácidas.

CAPÍTULO 5

Secção Experimental

5. Secção experimental

Os solventes utilizados nas transformações químicas foram na sua maioria de pureza analítica.

Os solventes comerciais utilizados nos processos de purificação foram previamente destilados.

O tolueno e o tetra-hidrofurano encontravam-se acondicionados em fio de sódio.

A evolução das reações foi seguida por cromatografia em camada fina realizada em folhas plásticas revestidas de sílica gel 60 (Merck).

Para as separações realizadas em coluna utilizou-se sílica gel 60 (Merck) com granulometria 0,063-0,200 mm.

As purificações realizadas através de cromatografia em camada fina preparativa foram efetuadas em placas de vidro (20 x 20 cm) previamente revestidas com uma camada de sílica gel 60 (Merck) com uma espessura de 0,5 mm e ativadas na estufa a 100 °C durante 12 horas.

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos na sua maioria em solução de clorofórmio deuterado (CDCl_3) e como referência interna foi usado o TMS, num espetrómetro Bruker DRX 300 Advance, Bruker DRX 500 Advance ou Bruker DRX 700 Advance a operar a uma frequência de 300,13, 500,13 e 700,13 MHz, respetivamente. Para obtenção dos espectros de ^{13}C foram usados os espetrómetros Bruker DRX 300 Advance e Bruker DRX 500 Advance a operar a uma frequência de 75,47 e 125,77 MHz, respetivamente. Quando se usou outro tipo de solvente, este aparece devidamente identificado. Os desvios químicos (δ) encontram-se expressos em partes por milhão (ppm). Na descrição do RMN de ^1H , além do desvio químico, também se indica a multiplicidade dos sinais e as correspondentes constantes de acoplamento (J , Hz). Os assinalamentos inequívocos das ressonâncias dos prótons e dos carbonos foram efetuados por recurso a técnicas bidimensionais de COSY, HSQC e HMBC e em alguns casos também à técnica de NOESY.

Os espectros de massa obtidos por MALDI foram efetuados num espectrómetro MALDI-TOF-TOF 4800 Applied Biosystems MDS Sciex usando como solvente clorofórmio ou diclorometano e sem matriz. Os dados de massa são apresentados em termos de razão m/z .

Os espectros de HRMS adquiridos pela técnica de ESI foram realizados num espectrómetro Bruker Apex-Qe usando diclorometano ou clorofórmio como solvente e álcool 3-nitrobenzílico como matriz. Os dados de massa são apresentados em termos de razão m/z .

Os espectros de absorção foram registados num espectrofotómetro Uvikon 922 ou num espectrofotómetro UV-2501-Pc Shimadzu utilizando células de quartzo de 1 cm e usando diclorometano ou DMSO como solvente.

Os pontos de fusão foram medidos num aparelho Büchi B-540.

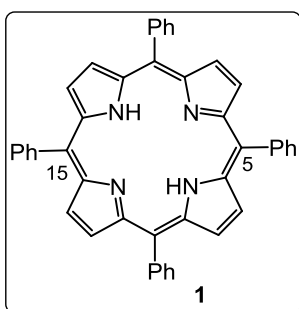
Estudos eletroquímicos foram efetuados à temperatura ambiente, em diclorometano ou DMF contendo 0,1 M NBu_4PF_6 (eletrólito), numa célula constituída por três elétrodo e usando a técnica de voltametria cíclica. A célula foi ligada a um potencióstato Autolab PGSTAT12 (Eco Chemie, Holanda) controlado pelo software GPES 4.9. O elétrodo de trabalho era carbono cristalino e os elétrodo auxiliar e de referência de Pt. O par redox Fc/Fc^+ (ferroceno/ferrocínio) foi usado como padrão interno e os valores de potencial são dados em volt (V).

Os espectros de fluorescência foram medidos em células de quartzo 1 x 1 cm num espectralfluorímetro Horiba Jobin Yvon FluoroMax-3 com fendas de 2,0 nm.

5.1 Síntese de derivados porfirínicos com caráter dador-aceitador de eletrões

Síntese de 5,10,15,20-tetrafenilporfirina 1, TPP:

A uma mistura de ácido acético glacial (150 mL) e nitrobenzeno (75 mL) foi adicionado benzaldeído (5,8 mL, 57,6 mmol). De seguida, adicionou-se pirrol (4,0 mL, 57,7 mmol) e a mistura foi aquecida a 120 °C durante 1 hora.¹¹ Após este período desligou-se o aquecimento e depois do arrefecimento da mistura até à temperatura ambiente, foi adicionado metanol para facilitar a cristalização da porfirina no meio reacional. Os cristais foram filtrados e lavados com metanol e a TPP **1** foi obtida com um rendimento de 25% (2,20 g, 14,3 mmol). A estrutura do composto foi confirmada por comparação dos respetivos dados analíticos (TLC, RMN de ¹H, MS e UV-vis) com os de uma amostra autêntica.



RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ -2,78 (s, 2H, NH), 7,71-7,79 (m, 12H, H-*m,p*-Ph), 8,20-8,23 (m, 8H, H-*o*-Ph), 8,84 (s, 8H, H-β).

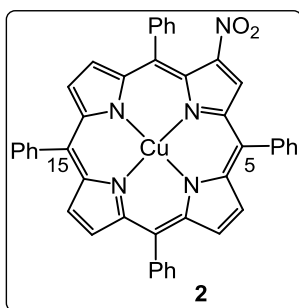
MS (MALDI): *m/z* 615,2 (M+H)⁺.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{máx}/nm (int. rel./%) 418 (100), 522 (3), 557 (1), 598 (1), 653 (1).

Síntese de (2-nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)cobre(II) 2, Cu(II)-2-NO₂-TPP:

A uma solução de TPP **1** (500 mg, 814,3 μmol) em clorofórmio (500 mL) foi adicionado nitrato de cobre tri-hidratado (500 mg, 2,1 mmol, 2,6 equivalentes) dissolvido numa mistura de anidrido acético (50 mL) e ácido acético (10 mL).⁸⁰ A mistura reacional foi agitada a 40°C até conversão quase completa da porfirina inicial (cerca de 23 horas). Após arrefecimento até à temperatura ambiente, os solventes foram removidos a pressão reduzida e o sólido resultante foi dissolvido em diclorometano, seguindo-se a neutralização com uma solução saturada de hidrogenocarbonato de potássio. Posteriormente, realizaram-se os habituais procedimentos de lavagem, extração e secagem da fase orgânica através de sulfato de sódio anidro e o solvente foi removido a pressão reduzida. A mistura foi retomada em diclorometano, depositada em sílica gel e purificada por cromatografia em coluna usando uma mistura de hexano/diclorometano

(2:1) como eluente. Enquanto que a primeira fração recolhida se tratou do complexo de Cu(II) da TPP **1**, a segunda, produto maioritário da reação, foi identificada como sendo o derivado porfirínico pretendido **2**. A sua subsequente cristalização em diclorometano/metanol permitiu que o Cu(II)-2-NO₂-TPP **2** fosse obtida com um rendimento de 42% (247 mg, 343,0 μmol). A estrutura do composto foi confirmada por comparação dos respetivos dados analíticos (TLC, MS e UV-vis) com os de uma amostra autêntica.

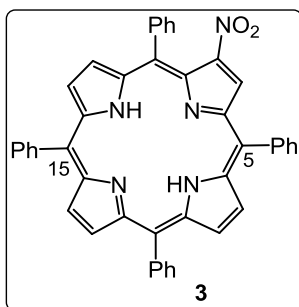


MS (MALDI): m/z 721,1 ($M+H$)⁺.

UV-vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{máx}}$ /nm (int. rel./%) 426 (100), 551 (7), 601 (4).

Síntese de 2-nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirina 3, 2-NO₂-TPP:

A uma mistura de Cu(II)-2-NO₂-TPP **2** (247 mg, 343,0 μmol) em diclorometano (68 mL), sob agitação intensa e à temperatura ambiente, foi adicionado ácido sulfúrico concentrado (6,8 mL). A reação de descomplexação foi seguida por TLC e dada como terminada ao fim de 10 minutos.⁸¹ A mistura reacional foi então neutralizada com uma solução saturada de carbonato de potássio e lavada quatro vezes com água. Posteriormente, a fase orgânica foi seca através de sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado até à secura. O resíduo obtido foi retomado numa mistura de diclorometano/hexano (1:1) e foi purificado através de uma coluna de sílica gel. A porfirina 2-NO₂-TPP **3**, após cristalização em diclorometano/metanol, foi obtida com um rendimento de 84% (189 mg, 286,8 μmol). A estrutura do composto foi confirmada por comparação dos respetivos dados analíticos (TLC, RMN de ¹H, MS e UV-vis) com os de uma amostra autêntica e estão de acordo com o esperado.



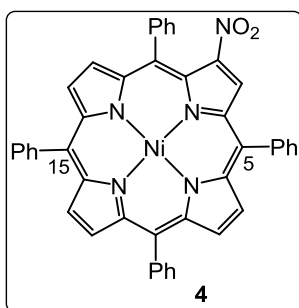
RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): δ -2,63 (s, 2H, NH), 7,72-7,79 (m, 12H, H-*m,p*-Ph), 8,19-8,25 (m, 6H, H-*o*-Ph), 8,25-8,27 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,71-8,73 (m, 2H, H- β), 8,89-8,91 (m, 2H, H- β), 8,95 (d, $J = 5,0$ Hz, 1H, H- β), 9,02 (d, $J = 5,0$ Hz, 1H, H- β), 9,05 (s, 1H, H-3).

MS (MALDI): m/z 660,2 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}$ /nm (int. rel./%) 431 (100), 534 (6), 606 (2), 669 (4).

Síntese de (2-nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel(II) 4, Ni(II)-2-NO₂-TPP:

A uma solução de 2-NO₂-TPP **3** (209,5 mg, 317,9 μmol) em DMF (5,7 mL) foi adicionado acetato de níquel(II) tetra-hidratado (395 mg, 159,0 μmol , 5 equivalentes). A reação foi mantida em refluxo durante três horas.^{3b} A mistura reacional foi arrefecida até à temperatura ambiente. A adição de água (50 mL) permitiu uma rápida precipitação de material porfirínico que foi filtrado, dissolvido em diclorometano e, posteriormente, lavado com água. A fase orgânica foi seca através de sulfato de sódio anidro e o solvente foi removido a pressão reduzida. O resíduo obtido foi retomado numa mistura de hexano/diclorometano (1,5:1) e foi purificado através de uma coluna de sílica gel. A porfirimina Ni(II)-2-NO₂-TPP **4** pura foi cristalizada em diclorometano/metanol e obtida com um rendimento de 83% (189,2 mg, 264,6 μmol). A estrutura do composto foi confirmada por comparação dos respetivos dados analíticos (TLC, RMN de ^1H , MS e UV-vis) com os de uma amostra autêntica.



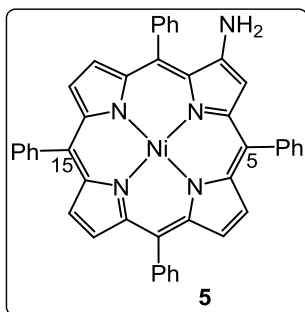
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,62-7,70 (m, 12H, H-*m,p*-Ph), 7,96-7,98 (m, 8H, H-*o*-Ph), 8,64-8,72 (m, 6H, H- β), 8,98 (s, 1H, H-3).

MS (MALDI): m/z 716,1 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}$ /nm (int. rel./%) 433 (100), 546 (9), 593 (6).

Síntese de (2-amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel(II) 5, Ni(II)-2-NH₂-TPP:

A uma solução de Ni(II)-2-NO₂-TPP **4** (150,8 mg, 210,9 µmol) em clorofórmio (18 mL), sob agitação intensa e à temperatura ambiente, foi adicionado estanho em pó (2,55 g, 2,15 mmol, 100 equivalentes) e ácido clorídrico concentrado (9 mL).¹⁶ Ao fim de uma hora, o controlo da mistura reacional por TLC mostrou que toda a porfirina de partida **4** havia sido consumida. A mistura reacional foi então filtrada através de uma pequena coluna de Celite®545, para reter o estanho em excesso, e o material porfirínico foi removido desta recorrendo a diclorometano. De seguida, procedeu-se à neutralização da mistura reacional com uma solução saturada de hidróxido de sódio, e a fase orgânica foi lavada com água (3 vezes) e posteriormente seca através de sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido a pressão reduzida. O resíduo obtido foi retomado em diclorometano, depositado em sílica gel e purificado por cromatografia em coluna usando um gradiente de hexano/diclorometano (de 1,5:1 até 1:1). O Ni(II)-2-NH₂-TPP **5**, após cristalização em diclorometano/metanol, foi isolada com um rendimento de 77% (162,3 mg, 237,3 µmol). A estrutura do composto foi confirmada por comparação dos respetivos dados analíticos (TLC, RMN de ¹H, MS e UV-vis) com os de uma amostra autêntica.



RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 4,22 (s, 2H, NH₂), 7,60-7,74 (m, 13H, H-*m,p*-Ph e H-3), 7,92-8,00 (m, 8H, H-*o*-Ph), 8,54 (d, *J* = 5,0 Hz, 1H, H-β), 8,60-8,69 (m, 5H, H-β).

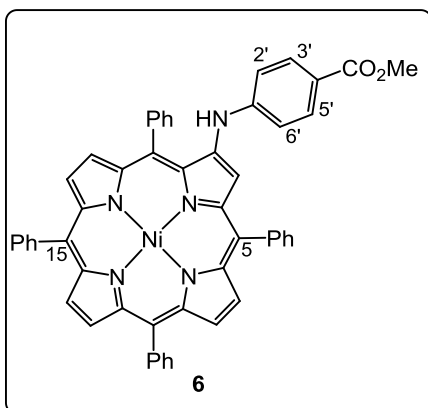
MS (MALDI): *m/z* 685,2 (M+H)⁺.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{máx}/nm (int. rel./%) 416 (100), 542 (7), 595 (3).

Reação entre (2-amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel(II) 5 e 4-iodobenzoato de metilo, em condições de Buchwald:

A uma solução de Ni(II)-2-NH₂-TPP **5** (41,2 mg, 60,0 µmol) em tolueno (9 mL) contendo 4-iodobenzoato de metilo (36,0 mg, 137,4 µmol, 2,3 equivalentes) e purgada com azoto, adicionou-se acetato de paládio (4,8 mg, 21,4 µmol, 0,36 equivalentes), *rac*-BINAP (10,6

mg, 17,0 μmol , 0,28 equivalentes) e KO^tBu (16,4 mg, 146,1 μmol , 2,4 equivalentes). A mistura reacional foi mantida a 100 °C, sob atmosfera de azoto por 39 horas.^{45,82} Após o arrefecimento até à temperatura ambiente e adição de clorofórmio, a mistura reacional foi filtrada através de uma pequena coluna de Celite®545, a fase orgânica lavada várias vezes com água e posteriormente foi seca através de sulfato de sódio anidro. Depois dos solventes serem removidos a pressão reduzida, o resíduo obtido foi retomado em diclorometano e foi purificado através de TLC preparativa, usando uma mistura de hexano/clorofórmio (1:1). A fração menos polar eluída foi a porfirina de partida não consumida Ni(II)-2-NH₂-TPP **5** (2,2 mg, 3,2 μmol , 5%). Em seguida, o derivado porfirínico desejado **6**, composto maioritário da reação, foi isolado com um rendimento de 63% (31,0 mg, 37,8 μmol), após cristalização em clorofórmio/metanol.



RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3,88 (s, 3H, OCH₃), 6,50 (s, 1H, NH-Ar), 6,83 (d, J = 8,8 Hz, 2H, H-2',6'), 7,63-7,80 (m, 12H, H-*m,p*-Ph), 7,90 (d, J = 8,8 Hz, 2H, H-3',5'), 7,92-8,00 (m, 8H, H-*o*-Ph), 8,38 (s, 1H, H-3), 8,57 (d, J = 4,9 Hz, 1H, H- β), 8,63-8,71 (m, 5H, H- β).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 51,8 (OCH₃); 114,4 (C-2',6'); 114,6 (C-3); 115,7, 116,3, 118,7, 120,0, 121,4; 126,9, 127,1, 127,73, 127,77, 127,83, 128,5 (C-*m,p*-Ph); 128,9; 131,4 (C-3',5'); 131,0, 131,7, 132,0, 132,1, 132,9, 133,1 (C- β); 132,4, 133,4, 133,5, 133,6 (C-*o*-Ph); 139,5, 140,5, 140,6, 140,8, 141,4, 141,7, 142,2, 142,3, 142,8, 142,9, 143,0, 143,9, 146,4; 166,8 (C=O).

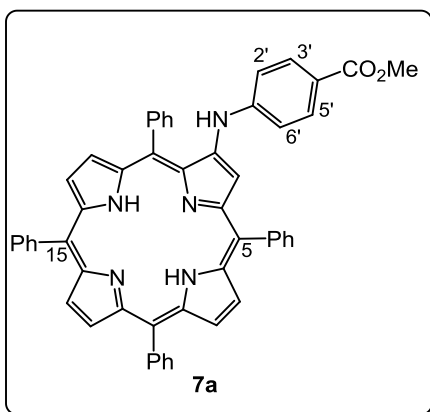
HRMS (ESI): m/z calculada para C₅₂H₃₅N₅NiO₂ (M⁺•) 819,2139, obtida 819,2112.

UV-vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{máx}}$ /nm (ϵ /M⁻¹ cm⁻¹) 417 (16700), 540 (1500), 574 (1550).

Ponto de fusão (°C): [344,9 - 346,9].

Reação de descomplexação do composto 6:

A uma solução do derivado **6** (30,0 mg, 36,5 μmol) em diclorometano (2 mL) foi adicionado ácido sulfúrico concentrado (0,2 mL).⁸² Após 15 minutos em agitação vigorosa, foi adicionado diclorometano e a mistura reacional foi neutralizada com uma solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio. A fase orgânica foi lavada com água, seca através de sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado a pressão reduzida. A porfirina sob a forma de base livre **7a** foi cristalizada em diclorometano/metanol e obtida quantitativamente (27,6 mg, 36,1 μmol).



RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ -2,65 (s, 2H, NH), 3,90 (s, 3H, OCH_3), 6,76 (s, 1H, NH-Ar), 6,94 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H-2',6'), 7,70-7,92 (m, 12H, H-*m,p*-Ph), 7,95 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H-3',5'), 8,18-8,21 (m, 8H, H-*o*-Ph), 8,40 (s, 1H, H-3), 8,61 (d, $J = 4,9$ Hz, 1H, H- β), 8,75-8,86 (m, 5H, H- β).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 51,8 (OCH_3); 113,1 (C-3); 114,9 (C-2',6'); 116,4, 118,2, 120,1, 121,4, 121,6, 123,4, 123,9; 126,6, 126,7, 126,8, 127,7, 127,75, 127,80, 128,6, 129,2 (C-*m,p*-Ph); 131,4 (C-3',5'); 129,8, 131,0, 131,7, 132,0, 132,1, 132,8, 133,0 (C- β); 133,1, 134,0, 134,2, 134,4, 134,5 (C-*o*-Ph); 140,8, 141,9, 142,1, 142,5, 146,5; 166,9 (C=O).

HRMS (ESI): m/z calculada para $\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_2$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ 764,3020, obtida 764,3002.

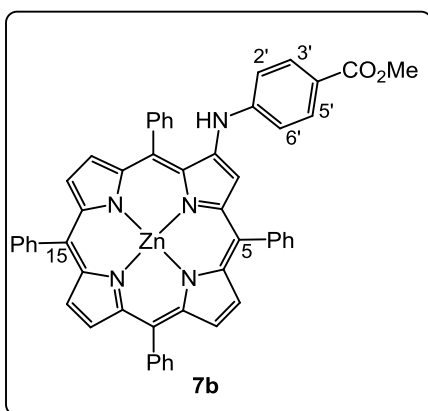
UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}$ /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 409 (26300), 449 (7900), 524 (2400), 564 (1150), 596 (980), 653 (300).

Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$): [351,1 - 351,4].

Reação de complexação do composto 7a com zinco(II):

Uma solução do derivado **7a** (25,0 mg, 32,7 μmol) e de acetato de zinco(II) (61,6 mg, 336 μmol , 10 equiv.) em clorofórmio (6 mL) e metanol (2 mL) foi deixada em refluxo durante 30 minutos.⁸² Após o arrefecimento, os solventes foram removidos a pressão reduzida. O

resíduo sólido foi dissolvido em diclorometano e a fase orgânica lavada com água e seca através de sulfato de sódio anidro. O complexo de zinco(II) **7b** foi cristalizado em diclorometano/metanol e obtido com um rendimento de 99% (26,7 mg, 32,3 μmol).



RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 3,88 (s, 3H, OCH_3), 6,80 (s, 1H, NH-Ar), 6,97 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, H-2',6'), 7,71-7,93 (m, 12H, H-*m,p*-Ph), 7,94 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, H-3',5'), 8,18-8,22 (m, 8H, H-*o*-Ph), 8,59 (s, 1H, H-3), 8,67 (d, $J = 4,7$ Hz, 1H, H- β), 8,86-8,94 (m, 5H, H- β).

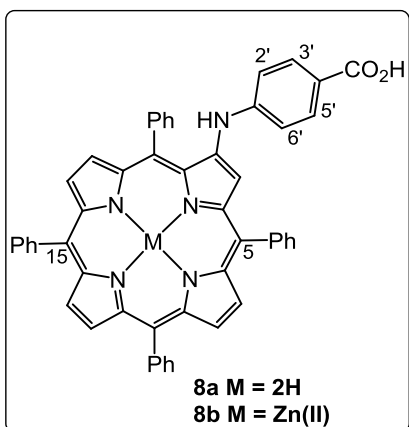
RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 51,8 (OCH_3); 113,7 (C-3); 114,7 (C-2',6'); 118,9, 120,0, 121,0, 121,4, 122,5; 126,5, 126,6, 126,7, 127,5, 127,6, 128,3, 128,9 (C-*m,p*-Ph); 131,40 (C-3',5'); 130,7, 131,45, 131,47, 131,8, 131,9, 132,5 (C- β); 132,9, 134,1, 134,2, 134,4 (C-*o*-Ph); 141,0, 141,7, 142,6, 146,7; 166,9 (C=O).

HRMS (ESI): m/z calculada para $\text{C}_{52}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_2\text{Zn}$ (M^{+}) 825,2077, obtida 825,2059.

UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}$ /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 408 (17300), 557 (1800), 586 (1050).

Hidrólise do grupo éster, procedimento geral:

A uma solução do derivado porfirínico **7a** ou **7b** (15 mg) em THF (1,2 mL) foram adicionados piridina (130 μL) e KOH (270 equivalentes) em metanol (2 mL). A mistura foi deixada a agitar durante 3 horas a 80 $^{\circ}\text{C}$ ^{82,83} e posteriormente foi arrefecida até à temperatura ambiente. A mistura reacional foi neutralizada com uma solução aquosa de ácido cítrico. A fase orgânica foi lavada com água, seca através de sulfato de sódio anidro e os solventes removidos a pressão reduzida. O resíduo sólido obtido foi dissolvido em diclorometano e purificado por TLC preparativa usando como eluente uma mistura de clorofórmio/metanol (97:3). Os compostos **8a** e **8b** foram cristalizados em clorofórmio/metanol.



8a: rendimento de 84% (12,3 mg, 16,4 μmol).

RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ -2,78 (s, 2H, NH), 6,95 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H-2',6'), 7,10 (s, 1H, NH-Ar), 7,76-7,92 (m, 14H, H-*m,p*-Ph e H-3',5'), 8,19-8,25 (m, 8H, H-*o*-Ph), 8,63-8,86 (m, 7H, H- β).

HRMS (ESI): m/z calculada para $\text{C}_{51}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_2$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ 750,2863, obtida 750,2843.

UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 411 (170400), 431 (101400), 458 (53600), 522 (26300), 563 (10300), 599 (9500) 658 (7900).

Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$): [344,5 - 346,6].

8b: rendimento de 90% (13,3 mg, 16,4 μmol).

RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 6,89 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H-2',6'), 6,97 (s, 1H, NH-Ar), 7,79-7,91 (m, 14H, H-*m,p*-Ph e H-3',5'), 8,15-8,21 (m, 8H, H-*o*-Ph), 8,39 (s, 1H, H-3), 8,53 (d, $J = 4,7$ Hz, 1H, H- β), 8,69-8,77 (m, 5H, H- β).

HRMS (ESI): m/z calculado para $\text{C}_{51}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_2\text{Zn}$ ($\text{M}^{+\bullet}$) 811,1920, obtida 811,1897.

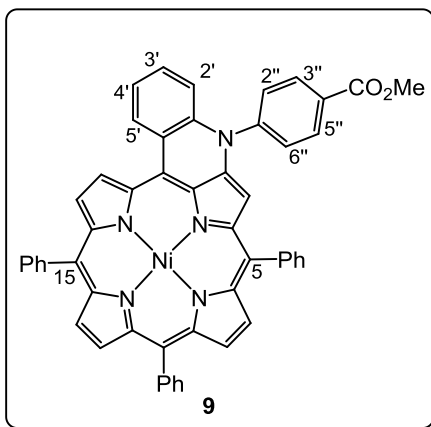
UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 409 (124200), 443 (71800), 473 (35100), 558 (15200), 586 (9200), 608 (4200).

Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$): [364,2 - 365,9].

Reação de ciclização oxidativa do derivado 6:

Uma solução do derivado **6** (20 mg, 24,4 μmol) em nitrobenzeno (3 mL) foi mantida sob refluxo durante 72 horas. Findo este período de tempo, a mistura reacional foi arrefecida e aplicada numa coluna de sílica gel. Após a remoção do nitrobenzeno recorrendo a hexano, o produto da reação pretendido foi eluído com uma mistura de hexano/diclorometano (1:1). Os

solventes foram removidos a pressão reduzida e o derivado porfirínico **9** foi cristalizado em diclorometano/hexano e obtido um rendimento de 76% (15,2 mg, 18,6 μmol).



RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 4,07 (s, 3H, OCH_3), 7,52-7,70 (m, 11H, H-*m,p*-Ph, H-3' e H-4'), 7,38 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, H-2'), 7,59 (s, 1H, H-3), 7,88-7,91 (m, 2H, H-*o*-Ph), 7,94 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, H-2'',6''), 7,96-7,99 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,02-8,05 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,49 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, H-3'',5''), 8,54 (d, $J = 5,0$ Hz, 1H, H- β), 8,60 (s, 2H, H- β), 8,62 (d, $J = 5,0$ Hz, 1H, H- β), 8,88 (d, $J = 4,8$ Hz, 1H, H-17), 8,92 (dd, $J = 1,3$ e 8,2 Hz, 1H, H-5'), 9,47 (d, $J = 4,8$ Hz,

1H, H-18).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 52,6 (OCH_3); 99,6 (C-3); 108,8; 115,00 (C-2'), 115,03, 116,0, 120,4, 121,0, 122,8; 126,95, 127,07, 127,3, 127,5, 127,6, 127,8 (C-*m,p*-Ph); 129,4 (C-2'',6''); 130,5 (C-18); 130,7, 130,9, 132,2 (C- β); 132,49 (C-3'',5''), 132,54 (C-17); 132,66, 132,69, 133,2, 133,6, 133,7 (C-*o*-Ph); 134,9 (C-5'); 137,1, 138,2, 138,4, 140,3, 140,79, 140,83, 142,0 142,7, 143,1, 144,6, 144,8; 166,4 (C=O).

HRMS (ESI): m/z calculada para $\text{C}_{52}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{NiO}_2$ ($\text{M}^{+\bullet}$) 817,1982, obtida 817,1975.

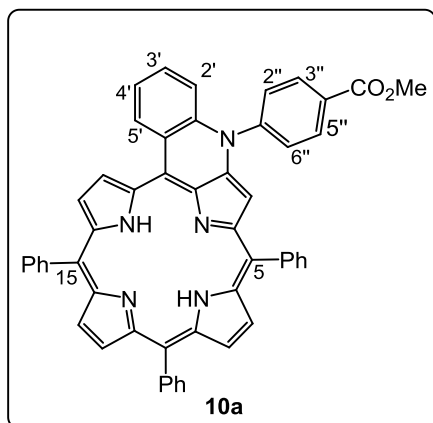
UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 428 (94200), 554 (9500), 599 (13100), 627 (24300).

Ponto de fusão ($^\circ\text{C}$): [286,4 - 288,2].

Síntese do derivado 10a:

Ao derivado **9** (34,9 mg, 42,7 μmol) em diclorometano (2,5 mL), sob agitação e à temperatura ambiente, foi adicionado ácido sulfúrico (0,25 mL) e deixou-se sob agitação intensa durante 10 minutos. O controlo da mistura reacional por TLC mostrou que a porfirina de partida **9** havia sido consumida. A mistura reacional foi neutralizada com uma solução saturada de carbonato de potássio e a fase orgânica lavada com água e seca através de sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido a pressão reduzida e posteriormente, o resíduo obtido foi

retornado em diclorometano e purificado por TLC preparativa usando uma mistura de hexano/diclorometano (1:2). O derivado **10a**, após cristalização em diclorometano/metanol, foi obtido com um rendimento de 78% (25,5mg, 33,4 μ mol).



RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): δ -1,34 (s, 2H, NH), 4,07 (s, 3H, OCH_3), 7,57 (dd, $J = 0,8$ e $8,4$ Hz, 1H, H-2'), 7,66-7,83 (m, 11H, H-*m,p*-Ph, H-3' e H-4'), 7,78 (s, 1H, H-3), 7,98 (dd, $J = 1,9$ e $6,5$ Hz, 2H, H-2'',6''), 8,08-8,10 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,16-8,18 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,25-8,8,27 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,50 (dd, $J = 1,9$ e $6,5$ Hz, 2H, H-3'',5''), 8,60 (d, $J = 4,8$ Hz, 1H, H- β), 8,68 (d, $J = 4,8$ Hz, 1H, H- β), 8,69 (d, $J = 4,8$ Hz, 1H, H- β), 8,76 (d, $J = 4,8$ Hz, 1H, H- β), 8,83 (d, $J = 4,7$ Hz, 1H, H-17), 9,65 (dd, $J = 0,8$ e $8,1$ Hz, 1H, H-5'), 9,67 (d, $J = 4,7$ Hz, 1H, H-18).

RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): δ 52,6 (OCH_3); 101,4 (C-3); 110,2; 115,3 (C-2'); 116,9, 117,4, 122,2, 122,3; 123,4; 124,1 (C-18); 126,6 (C-17); 126,76, 126,81, 126,9, 127,2, 127,5, 127,6, 127,8, 128,3, 128,6 (C-*m,p*-Ph); 128,7, 129,1, 131,0, 134,5 (C- β); 129,5 (C-2'',6''); 132,4 (C-3'',5''); 132,6, 134,0, 134,7 (C-*o*-Ph); 135,3 (C-5'); 136,0, 138,7, 139,6, 139,9, 142,2, 142,3, 142,4, 145,3, 145,5, 151,5, 155,4, 156,0; 166,4 (C=O).

HRMS (ESI): m/z calculada para $\text{C}_{52}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 762,2863, obtida 762,2856.

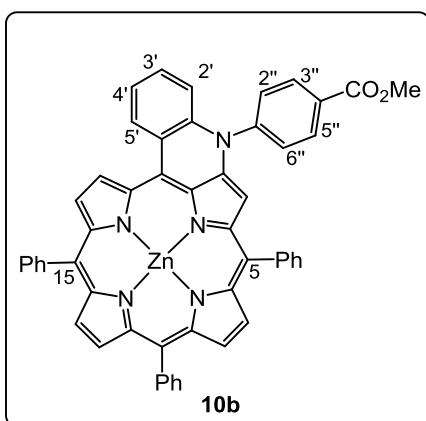
UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}$ /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 412 (161500), 448 (92900), 548 (12250), 590 (23100), 609 (20800), 662 (19800).

Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$): [356,2 - 357,0].

Síntese do derivado 10b:

A uma solução do derivado **10a** (43,5 mg, 56,9 μ mol) numa mistura de clorofórmio (11,7 mL) e metanol (4,4 mL) foi adicionado acetato de zinco (35,2 mg, 191,8 μ mol, 3 equivalentes). A mistura reacional foi deixada a agitar sob refluxo durante 30 minutos até ao consumo total da porfirina de partida (verificado por TLC). Os solventes foram então removidos

a pressão reduzida e o resíduo obtido retomado em diclorometano. A fase orgânica foi lavada com água (2 vezes) e seca através de sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido a pressão reduzida e o resíduo resultante foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel usando como eluente uma mistura de hexano/diclorometano (1:4). Posteriormente, o complexo de zinco(II) pretendido **10b** foi cristalizado em diclorometano/metanol e obtido com um rendimento de 84% (39,6 mg, 48,1 μmol).



RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): δ 4,08 (s, 3H, OCH_3), 7,52 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H, H-2'), 7,65-7,82 (m, 11H, H-*m,p*-Ph, H-3' e H-4'), 7,84 (s, 1H, H-3), 8,02 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, H-2'',6''), 8,10-8,11 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,17-8,19 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,27-8,28 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,52 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, H-3'',5''), 8,73 (d, $J = 4,7$ Hz, 1H, H- β), 8,79 (d, $J = 4,7$ Hz, 1H, H- β), 8,80 (d, $J = 4,6$ Hz, 1H, H- β), 8,86 (d, $J = 4,6$ Hz, 1H, H- β), 8,92 (d, $J = 4,3$ Hz, 1H, H-17), 9,55 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, H-5'), 9,70 (d, $J = 4,3$ Hz, 1H, H-18).

RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): δ 52,5 (OCH_3); 100,7 (C-3); 111,6; 115,1 (C-2'); 117,5, 117,7, 122,5, 123,2; 126,6, 126,9, 127,1, 127,3, 127,5, 127,6 (C-*m,p*-Ph); 128,0 (C-18); 129,5 (C-2'',6''); 130,1 (C-17); 130,9, 131,0, 132,12, 132,14 (C- β); 132,3 (C-3'',5''); 132,5, 134,0, 134,6 (C-*o*-Ph); 136,3 (C-5'); 136,4, 142,8, 142,9, 144,0, 145,3, 145,4, 146,3, 150,5, 150,6, 151,0, 151,1; 166,4 (C=O).

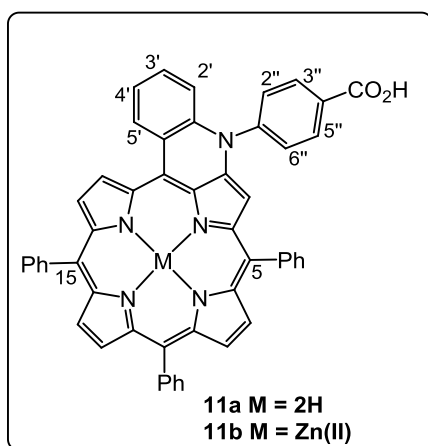
HRMS (ESI): m/z calculada para $\text{C}_{52}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_2\text{Zn}$ ($\text{M}^{+\bullet}$) 823,1920, obtida 823,1913.

UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}$ /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 407 (41600), 458 (111000), 524 (6300), 567 (8700), 610 (12800), 641 (20400).

Ponto de fusão ($^\circ\text{C}$): [356,0 - 357,5].

Hidrólise dos derivados 10a e 10b:

A uma solução do derivado porfirínico **10a** ou **10b** (15 mg) em THF (3,0 mL) foram adicionados piridina (225 µL) e KOH (270 equivalentes) em metanol (3 mL). A mistura foi deixada a agitar durante 1 hora a 80 °C e posteriormente foi arrefecida até à temperatura ambiente. A mistura reacional foi neutralizada com uma solução aquosa de ácido cítrico. A fase orgânica foi lavada com água, seca através de sulfato de sódio anidro e os solventes removidos a pressão reduzida. Os compostos **11a** e **11b** foram, respetivamente, cristalizados em diclorometano/metanol.



11a: rendimento de 88% (12,9 mg, 17,3 µmol).

RMN de ^1H (700 MHz, CDCl_3): δ -1,35 (s, 2H, NH), 7,62 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H, H-2'), 7,69-7,86 (m, 11H, H-*m,p*-Ph, H-3' e H-4'), 7,73 (s, 1H, H-3), 8,05 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, H-2'',6''), 8,09-8,11 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,17-8,18 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,27-8,28 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,57 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, H-3'',5''), 8,61 (d, $J = 4,7$ Hz, 1H, H- β), 8,69 (d, $J = 5,4$ Hz, 1H, H- β), 8,70 (d, $J = 5,4$ Hz, 1H, H- β), 8,77 (d, $J = 4,7$ Hz, 1H, H- β), 8,84 (d, $J = 4,4$ Hz, 1H, H-17), 9,67 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H, H-5'), 9,70 (d, $J = 4,4$ Hz, 1H, H-18).

RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): δ 101,4; 115,2 (C-2'); 116,9, 122,26, 122,32, 123,3; 124,1 (C-18); 126,7 (C-17); 126,8 (C-3); 127,2, 127,5, 127,6, 127,8 (C-*m,p*-Ph); 128,49, 128,53, 128,6, 128,7 (C- β); 129,6 (C-2'',6''); 133,0 (C-3'',5''); 133,9, 134,5, 134,7 (C-*o*-Ph); 135,3 (C-5'); 142,2, 142,3, 142,4, 146,1; 167,4 (C=O).

HRMS (ESI): m/z calculada para $\text{C}_{51}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}_2$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ 748,2707, obtida 748,2702.

UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}$ /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 412 (127500), 448 (75600), 548 (9250), 590 (18100), 609 (16100), 662 (15500).

Ponto de fusão (°C): [351,7 - 353,4].

11b: rendimento de 99% (14,6 mg, 18,0 μmol).

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): δ 7,51 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, H-2'), 7,60-7,78 (m, 11H, H-*m,p*-Ph, H-3' e H-4'), 7,75 (s, 1H, H-3), 7,96 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H, H-2'',6''), 8,06-8,07 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,15-8,16 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,23-8,24 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,47 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H, H-3'',5''), 8,64 (d, $J = 4,4$ Hz, 1H, H- β), 8,71-8,72 (m, 2H, H- β), 8,77-8,79 (m, 2H, H- β e H-17), 9,55 (dd, $J = 0,8$ e $8,3$ Hz, 1H, H-5'), 9,57 (d, $J = 4,4$ Hz, 1H, H-18).

RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): δ 111,0; 115,0 (C-2'); 122,1 (C-3); 117,3, 123,6, 124,0; 126,2, 126,3, 126,4, 126,8, 126,9, 127,0, 127,2 (C-*m,p*-Ph); 127,4 (C-18); 129,7 (C-2'',6''); 131,6 (C-3'',5''); 129,3, 130,3, 131,6, 131,7, 131,88 (C- β); 131,90 (C-17); 132,6, 134,0, 134,5, 134,6 136,3 (C-*o*-Ph); 136,4 (C-5'); 136,9; 143,5, 143,6, 146,1, 147,0, 150,4, 150,8, 151,0, 151,2; 173,0 (C=O).

HRMS (ESI): m/z calculada para $\text{C}_{51}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_2\text{Zn}$ (M^{+}) 809,1764, obtida 809,1760.

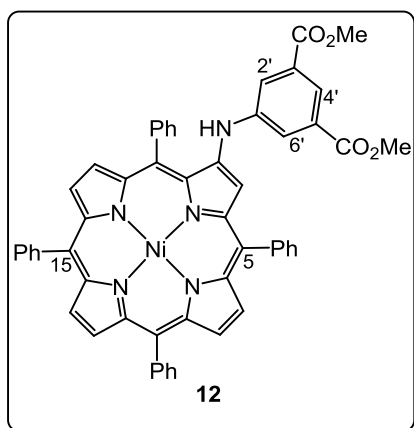
UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 407 (40500), 458 (107800), 526 (2400), 569 (5600), 611 (8800), 641 (18200).

Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$): [375,9 - 377,5].

Reação entre (2-amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel(II) **5 e 5-bromoisoftalato de dimetilo, em condições de Buchwald:**

A uma solução do derivado porfirínico **5** (32,1 mg, 46,8 μmol) em tolueno (6 mL) foi adicionado 5-bromoisoftalato de dimetilo (29,3 mg, 107,3 μmol , 2,3 equivalentes), acetato de paládio (3,7 mg, 16,4 μmol , 0,36 equivalentes), *rac*-BINAP (8,1 mg, 13,1 μmol , 0,28 equivalentes) e KO^tBu (12,5 mg, 111,4 μmol , 2,4 equivalentes). A mistura reacional foi aquecida a 100 $^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de azoto. Após 24 horas o controlo da mistura reacional por TLC mostrou que ainda havia porfirina de partida **5** por consumir e então adicionou-se a mesma quantidade do sistema catalítico e do derivado halogenado. Ao fim de 41 horas voltou a realizar-se um TLC que mostrou que toda a porfirina de partida **5** havia sido consumida. A mistura reacional foi arrefecida até à temperatura ambiente e depois foi filtrada através de uma coluna

de Celite®545, usando diclorometano para remover o derivado porfirínico. Posteriormente, procedeu-se à sua lavagem com água e a fase orgânica foi seca através de sulfato de sódio anidro. Os solventes foram removidos a pressão reduzida. O resíduo obtido foi retomado em diclorometano e purificado através de cromatografia por coluna de sílica gel usando como eluente uma mistura de hexano/diclorometano (1:3,5). O derivado porfirínico **12** foi cristalizado



em diclorometano/hexano e obtido com um rendimento de 62% (25,6 mg, 29,2 μmol).

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): δ 3,96 (s, 6H, OCH_3), 6,44 (s, 1H, NH-Ar), 7,66-7,86 (m, 12H, H-*m,p*-Ph), 7,75 (d, $J = 1,1$ Hz, 2H, H-2',6'), 7,96-8,03 (m, 8H, H-*o*-Ph), 8,18 (t, $J = 1,1$ Hz, 1H, H-4'), 8,37 (s, 1H, H-3), 8,59 (d, $J = 5,0$ Hz, 1H, H- β), 8,67-8,72 (m, 5H, H- β).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 52,4 (OCH_3); 113,8 (C-3); 115,8, 116,5, 118,7, 120,1; 120,5 (C-2',6'); 122,4 (C-4'); 126,9, 127,1, 127,7, 127,76, 127,82, 128,6, 129,1 (C-*m,p*-Ph); 131,5, 131,7; 131,0, 132,0, 132,1, 132,4, 133,0 (C- β); 133,3, 133,6, 133,65, 133,68 (C-*o*-Ph); 139,5, 140,7, 141,0, 141,4, 141,8, 142,3, 142,6, 142,8, 142,9, 143,0, 144,5; 166,2 (C=O).

HRMS (ESI): m/z calculada para $\text{C}_{54}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{NiO}_4$ (M^{+*}) 877,2193, obtida 877,2191.

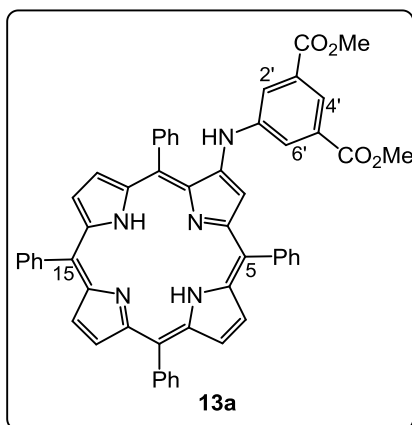
UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 416 (167100), 538 (13800), 571 (12800).

Ponto de fusão ($^\circ\text{C}$): [328,7 - 329,3].

Reação de descomplexação do derivado 12:

A uma solução do derivado **12** (20 mg, 22,8 μmol) em diclorometano (1,4 mL) à temperatura ambiente foi adicionado ácido sulfúrico (0,15 mL) e deixou-se sob agitação vigorosa durante 10 minutos até ao consumo total da porfirina de partida. A mistura reacional foi então neutralizada usando uma solução saturada de carbonato de potássio, e posteriormente procedeu-se à sua lavagem com água e a fase orgânica foi seca através de sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido a pressão reduzida. O resíduo obtido foi retomado em diclorometano e

purificado através de cromatografia por coluna de sílica gel usando como eluente diclorometano. O derivado porfirínico **13a** foi cristalizado em diclorometano/hexano e obtido com um rendimento de 79% (14,8 mg, 18,0 μmol).



RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ -2,64 (s, 2H, NH), 3,99 (s, 6H, OCH_3), 6,68 (s, 1H, NH-Ar), 7,74-8,00 (m, 12H, H-*m,p*-Ph), 7,84 (d, $J = 0,8$ Hz, 2H, H-2',6'), 8,19-8,26 (m, 9H, H-*o*-Ph e H-4'), 8,40 (s, 1H, H-3), 8,63 (d, $J = 4,8$ Hz, 1H, H- β), 8,76-8,87 (m, 5H, H- β).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 52,5 (OCH_3); 109,0 (C-3), 116,5, 118,1; 120,1 (C-2',6'); 120,9; 121,5 (C-4'); 122,6; 126,7, 126,78, 126,82, 127,6, 127,7, 127,8 (C-*m,p*-Ph);

128,7, 129,3, 131,6 (C- β); 133,1, 134,36, 134,42, 134,6 (C-*o*-Ph); 140,7, 141,9, 142,2, 142,7, 143,0; 166,3 (C=O).

HRMS (ESI): m/z calculada para $\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{N}_5\text{O}_4$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 822,3075, obtida 822,3065.

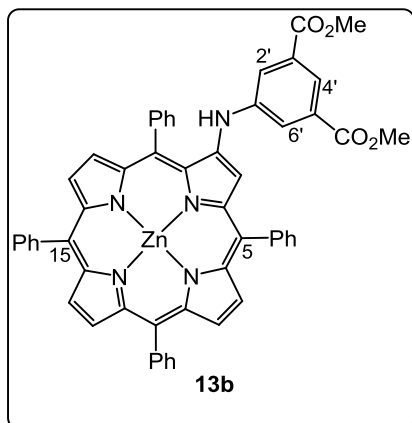
UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 408 (234600), 440 (77200), 523 (21200), 563 (8700), 596 (8200), 651 (3100).

Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$): [328,6 - 329,5].

Reação de complexação do derivado 13a com Zn(II):

A uma solução do derivado **13a** (20,0 mg, 24,3 μmol) numa mistura de clorofórmio (5,3 mL) e metanol (2,0 mL) foi adicionado acetato de zinco (16,0 mg, 8,7 μmol , 3 equivalentes). A mistura reacional foi deixada a agitar sob refluxo durante 30 minutos. Após o arrefecimento, os solventes foram removidos a pressão reduzida. O resíduo obtido foi dissolvido em diclorometano e a fase orgânica lavada com água (2 vezes) e posteriormente seca através de sulfato de sódio anidro. A purificação por cromatografia em coluna de sílica usando um gradiente de hexano/diclorometano (1:4) até diclorometano puro, seguida de cristalização em

diclorometano/metanol, resultou na obtenção do composto **13b** com um rendimento de 71% (15,3 mg, 17,3 μmol).



RMN de ^1H (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 3,91 (s, 6H, OCH_3), 7,24 (s, 1H, NH-Ar), 7,66 (d, $J = 1,4$ Hz, 2H, H-2',6'), 7,77-7,87 (m, 12H, H- m,p -Ph), 7,93 (t, $J = 1,4$ Hz, 1H, H-4'), 8,11-8,22 (m, 8H, H- o -Ph), 8,43 (s, 1H, H-3), 8,55 (d, $J = 4,6$ Hz, 1H, H- β), 8,70-8,78 (m, 5H, H- β).

RMN de ^{13}C (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 52,5 (OCH_3); 115,9 (C-3), 117,8, 118,4; 118,9 (C-2',6'); 120,2 (C-4'); 120,3, 121,5; 126,62, 126,65, 126,68, 127,49, 127,53, 127,6, 128,4 (C- m,p -Ph); 130,9, 131,1, 131,15, 131,18, 131,4, 131,5, 132,0 (C- β); 133,0, 134,0, 134,06, 134,14 (C- o -Ph); 141,0, 141,3, 142,6, 143,0, 143,7, 144,3, 148,4, 148,7, 149,1, 149,4, 149,8, 150,0; 165,4 (C=O).

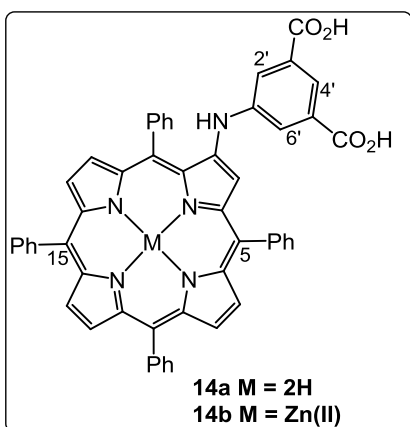
HRMS (ESI): m/z calculada para $\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_4\text{Zn}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 884,2210, obtida 884,2207.

UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}$ /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 407 (171300), 557 (18000), 584 (8700), 604 (5300).

Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$): [376,4 - 377,6].

Hidrólise dos grupos éster dos derivados 13a e 13b

A uma solução do derivado porfirínico **13a** ou **13b** (20,0 mg) em THF (3 mL) foram adicionadas piridina (300 μL) e KOH (270 equivalentes) em metanol (4 mL). A mistura foi deixada a agitar durante 1 hora a 80°C e posteriormente foi arrefecida até à temperatura ambiente. A mistura reacional foi neutralizada com uma solução aquosa de ácido cítrico. A fase orgânica foi lavada com água, seca através de sulfato de sódio anidro e os solventes evaporados a pressão reduzida. Os compostos **14a** e **14b** foram cristalizados em diclorometano/metanol.



14a: rendimento de 86% (16,6 mg, 20,9 μmol).

RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ -2,75 (s, 2H, NH), 7,12 (s, 1H, NH-Ar), 7,73 (d, $J = 1,2$ Hz, 2H, H-2',6'), 7,80-7,89 (m, 12H, H-*m,p*-Ph), 8,06 (t, $J = 1,2$ Hz, 1H, H-4'), 8,19-8,25 (m, 8H, H-*o*-Ph), 8,32 (s, 1H, H-3), 8,63 (d, $J = 4,8$ Hz, 1H, H- β), 8,73 (s, 2H, H- β), 8,79-8,86 (m, 3H, H- β).

RMN de ^{13}C (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 113,3 (C-3); 117,4, 117,9; 119,7 (C-2',6'); 121,1; 121,9 (C-4'); 123,9; 126,9, 127,07, 127,08, 127,9 (C-*m,p*-Ph); 128,3, 129,0 132,7, 133,0 (C- β); 134,04, 134,06, 134,2, 136,1 (C-*o*-Ph); 139,5, 141,0, 141,3, 141,7, 143,0, 149,6; 166,5 (C=O).

HRMS (ESI): m/z calculada para $\text{C}_{52}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_4$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 794,2762, obtida 794,2759.

UV-vis (DMSO): $\lambda_{\text{máx}}$ /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 410 (178700), 527 (15000), 568 (7500), 601 (7200), 659 (3300).

Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$): [380,1 - 381,0].

14b: rendimento de 68% (13,2 mg, 15,4 μmol).

RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 7,08 (s, 1H, NH-Ar), 7,71 (d, $J = 1,3$ Hz, 2H, H-2',6'), 7,77-7,84 (m, 12H, H-*m,p*-Ph), 7,95 (t, $J = 1,3$ Hz, 1H, H-4'), 8,12-8,22 (m, 8H, H-*o*-Ph), 8,42 (s, 1H, H-3), 8,54 (d, $J = 4,7$ Hz, 1H, H- β), 8,70-8,78 (m, 5H, H- β); 13,20 (sl, 2H, CO_2H).

RMN de ^{13}C (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 114,9 (C-3); 117,7, 118,1; 119,1 (C-2',6'); 120,1; 121,4 (C-4'); 126,5, 126,6, 127,3, 127,4, 127,6 (C-*m,p*-Ph); 128,3; 130,7, 131,0, 131,3, 132,0 (C- β); 132,8, 133,9, 134,0 (C-*o*-Ph); 140,8, 141,2, 142,6, 142,9, 143,7, 144,1, 148,1, 148,5, 148,90, 148,94, 149,3, 149,7, 149,8; 166,4 (C=O).

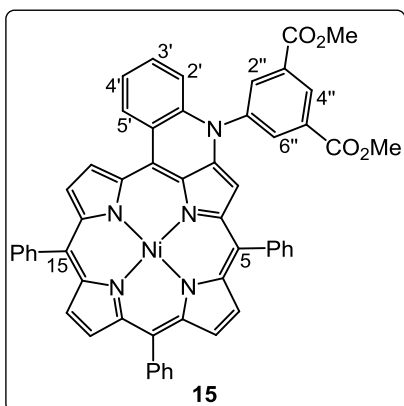
HRMS (ESI): m/z calculada para $\text{C}_{52}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_4\text{Zn}$ ($\text{M}^{+\bullet}$) 855,1818, obtida 855,1819.

UV-vis (DMSO): $\lambda_{\text{máx}}$ /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 415 (189000), 569 (19400), 597 (7300), 615 (5500).

Ponto de fusão (°C): [374,9 - 375,9].

Reação de ciclização oxidativa do derivado 12

Uma solução do derivado **12** (24,0 mg, 27,4 μmol) em nitrobenzeno (2 mL) foi mantida sob refluxo durante 89 horas. A mistura reacional foi então deixada arrefecer até à temperatura ambiente e posteriormente foi depositada numa coluna de sílica gel. Após a remoção do nitrobenzeno recorrendo a hexano, o composto pretendido foi eluído com uma mistura de hexano/diclorometano (1:3). Os solventes foram removidos a pressão reduzida e o derivado **15** foi cristalizado em diclorometano/metanol e obtido com um rendimento de 65% (15,5 mg, 17,7 μmol).



RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 4,02 (s, 6H, OCH_3), 7,30 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, H-2'), 7,54 (s, 1H, H-3), 7,58-7,70 (m, 11H, H-*m,p*-Ph, H-3' e H-4'), 7,89-7,92 (m, 2H, H-*o*-Ph), 7,96-7,99 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,02-8,05 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,54 (d, $J = 5,0$ Hz, 1H, H- β), 8,60 (s, 2H, H- β), 8,63 (d, $J = 5,0$ Hz, 1H, H- β), 8,73 (d, $J = 1,4$ Hz, 2H, H-2'',6''), 8,89 (d, $J = 4,8$ Hz, 1H, H-17), 8,92 (dd, $J = 1,0$ e 8,1 Hz, 1H, H-5'), 9,03 (t, $J = 1,4$ Hz, 1H, H-4''), 9,48 (d, $J = 4,8$ Hz, 1H, H-18).

RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): δ 52,8 (OCH_3); 99,7 (C-3); 108,7; 114,8 (C-2'); 115,1, 116,2, 120,4, 121,1, 122,9; 127,0, 127,2, 127,3, 127,5, 127,8 (C-*m,p*-Ph); 129,4; 130,6 (C-18); 131,5 (C-4''); 132,7 (C-17); 130,8; 132,2, 132,6; 132,8 (C- β); 133,3, 133,6, 133,7, 133,9 (C-*o*-Ph); 135,1 (C-2'',6''); 135,2 (C-5'); 137,2, 138,2, 138,5, 140,4, 140,8, 141,4, 142,0, 142,5, 143,0, 143,1, 144,8; 165,3 (C=O).

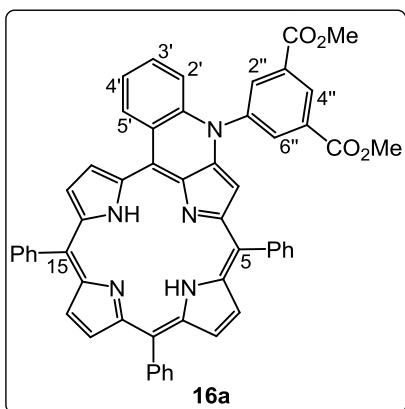
HRMS (ESI): m/z calculada para $\text{C}_{54}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{NiO}_4$ (M^{+*}) 875,2037, obtida 875,2038.

UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}$ /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 429 (100000), 553 (9300), 600 (12700), 625 (23600).

Ponto de fusão (°C): [346,6 - 348,0].

Reação de descomplexação do derivado 15

A uma solução do derivado **15** (40,2 mg, 45,9 μmol) em diclorometano (2,8 mL) foi adicionado ácido sulfúrico (0,3 mL) e deixou-se à temperatura ambiente durante 10 minutos. Findo este período de tempo, a mistura reacional foi neutralizada usando uma solução saturada de carbonato de potássio, e posteriormente realizaram-se os procedimentos habituais de lavagem e extração da fase orgânica, esta última foi seca através de sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido a pressão reduzida. O derivado porfirínico **16a** foi cristalizado em diclorometano/hexano e obtido com um rendimento de 92% (34,6 mg, 42,2 μmol).



RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): δ -1,40 (s, 2H, NH), 4,02 (s, 6H, OCH_3), 7,51 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H, H-2'), 7,66-7,86 (m, 11H, H-*m,p*-Ph, H-3' e H-4'), 7,73 (s, 1H, H-3), 8,10-8,12 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,16-8,18 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,26-8,28 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,62 (d, $J = 4,6$ Hz, 1H, H- β), 8,69 (d, $J = 4,6$ Hz, 1H, H- β), 8,70 (d, $J = 4,9$ Hz, 1H, H- β), 8,77 (d, $J = 4,9$ Hz, 1H, H- β), 8,80 (d, $J = 1,5$ Hz, 2H, H-2'',6''), 8,85 (d, $J = 4,6$ Hz, 1H, H-17), 9,07 (t, $J = 1,5$ Hz, 1H, H-4''), 9,67 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H,

H-5'), 9,69 (d, $J = 4,6$ Hz, 1H, H-18).

RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): δ 52,8 (OCH_3); 101,1; 101,5 (C-3); 115,0 (C-2'); 117,0, 122,3, 122,4, 123,3; 124,2 (C-18); 126,7 (C-17); 126,75, 126,80, 127,0, 127,2, 127,5, 127,6, 127,8 (C-*m,p*-Ph); 131,6 (C-4''); 128,6, 128,7, 132,7 (C- β); 133,8, 134,1, 134,5, 134,7 (C-*o*-Ph); 135,1 (C-2'',6''); 135,4 (C-5'); 136,0, 142,0, 142,2, 142,3, 142,4, 145,5; 165,3 (C=O).

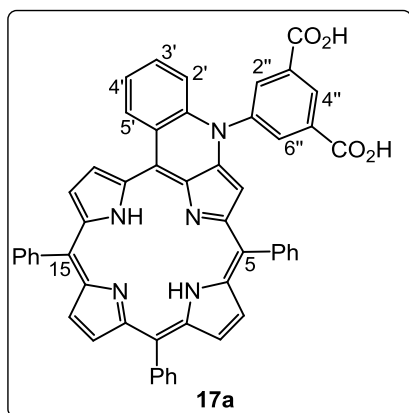
MS (MALDI): m/z 819,2 ($\text{M}^{+\bullet}$).

UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 412 (148700), 446 (92500), 548 (10900), 589 (22200), 608 (18800), 661 (18000).

Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$): [353,2 - 354,8].

Hidrólise dos grupos éster do derivado 16a:

A uma solução do derivado porfirínico **16a** (20,0 mg, 24,4 μmol) em THF (3 mL) foram adicionadas piridina (300 μL) e KOH (270 equivalentes) em metanol (4 mL). A mistura foi deixada a agitar durante 1 hora a 80 °C e posteriormente foi arrefecida até à temperatura ambiente. A mistura reacional foi neutralizada com uma solução aquosa de ácido cítrico. A fase orgânica foi lavada com água, seca através de sulfato de sódio anidro e os solventes evaporados a pressão reduzida. O composto **17a** foi cristalizado em diclorometano/hexano e obtido com um rendimento de 93% (18,1 mg, 22,9 μmol).



RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 45 °C): δ -1,27 (s, 2H, NH), 7,63 (s, 1H, H-3), 7,67 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, H-2'), 7,72-7,90 (m, 10H, H-*m,p*-Ph e H-3'), 7,97 (t, $J = 8,1$ Hz, 1H, H-4'), 8,09-8,12 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,15-8,18 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,26-8,29 (m, 2H, H-*o*-Ph), 8,50 (d, $J = 4,6$ Hz, 1H, H- β), 8,61 (d, $J = 4,6$ Hz, 1H, H- β), 8,70 (d, $J = 5,0$ Hz, 1H, H- β), 8,76 (d, $J = 1,4$ Hz, 2H, H-2'',6''), 8,78 (d, $J = 5,0$ Hz, 1H, H- β), 8,80 (d, $J = 4,7$ Hz, 1H, H-17), 8,86 (t, $J = 1,4$ Hz, 1H, H-4''), 9,72 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H, H-5'), 9,81 (d, $J = 4,7$ Hz, 1H, H-18).

RMN de ^{13}C (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 45 °C): δ 100,7 (C-3); 115,3 (C-2'); 116,0, 120,9; 122,9 (C-4'); 123,1; 127,0, 127,3, 127,7, 127,9 (C-*m,p*-Ph); 128,2, 128,7, 132,2, 134,2 (C- β); 130,8 (C-4''); 133,4, 133,9, 134,5 (C-*o*-Ph); 134,0 (C-2'',6''); 134,4 (C-5'); 135,5, 137,9, 138,9, 139,7, 141,0, 141,1, 141,3, 145,1; 165,6 (C=O).

MS (MALDI): m/z 792,2 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

UV-vis (DMSO): $\lambda_{\text{máx}}$ /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 412 (148700), 446 (92500), 548 (10900), 589 (22200), 608 (18850), 661 (18000).

Ponto de fusão (°C): [389,3 - 391,4].

5.2 Preparação das DSSCs

Os dispositivos DSSC foram preparados e caracterizados seguindo os métodos e procedimentos abaixo descritos.

Deposição da camada de FTO

Uma solução de tetracloreto de estanho penta-hidratado (2,80 g) e fluoreto de amónio (0,48 g) em etanol (40 mL) e água (4 mL) foi pulverizada sob dois substratos de vidro (3 x 3 cm). Estes foram mantidos a 500 °C durante 40 minutos e posteriormente deixados arrefecer até à temperatura ambiente.

Deposição da camada de TiO₂ (blocking layer)

Uma solução de titânio(IV) bis-acetilacetonato de isopropóxido (2 mL) em isopropanol (38 mL) foi preparada e de seguida pulverizada sobre o substrato de vidro. Este foi aquecido a 470 °C durante 5 minutos e deixado arrefecer até à temperatura ambiente.

Deposição da camada de TiO₂ (nanoestruturado)

A área da célula ativa foi definida através de um furo de 5 mm feito numa tira de fita cola. Esta "máscara" foi aplicada sobre a superfície de FTO/blocking layer e empregou-se a pasta de TiO₂ Solaronix Ti-nanoxide HT sobre o círculo e o seu excesso foi removido rolando uma vareta de vidro sobre ele. De seguida, deixou-se o substrato à temperatura ambiente durante 20 minutos para evaporar parte dos solventes. Posteriormente, removeu-se a tira de fita cola e procedeu-se ao tratamento térmico a 470 °C durante 40 minutos. Após atingir a temperatura ambiente, a camada de TiO₂ nanoestruturado possuía uma espessura de 3 a 4 µm que foi medida num perfilómetro Dektak.

Deposição da camada difusora de TiO₂

Repetiu-se o procedimento anterior, mas desta feita aplicando a pasta de TiO₂ Solaronix Ti-nanoxide P300.

Deposição da solução de platina

Paralelamente, ao outro substrato contendo a camada de FTO aplicou-se uma "máscara" de fita cola e com um pincel empregou-se a solução de platina (Platisol da Solaronix) no interior do círculo. Deixou-se secar por alguns minutos e voltou-se a aplicar novamente a solução de platina. De seguida, retirou-se a "máscara" de fita cola e procedeu-se ao tratamento térmico a 470 °C durante 40 minutos. Por fim, deixou-se o substrato a arrefecer até à temperatura ambiente.

Aplicação do corante

O substrato contendo as camadas de TiO₂ foi mergulhado numa solução de corante a uma concentração 10⁻⁴ M - em que a do complexo de ruténio da Solaronix N719 foi preparada em etanol e as dos derivados porfirínicos **8a,b** em diclorometano - durante 19 horas. Posteriormente, removeu-se o substrato da solução de corante que foi lavado com etanol e seco com N₂.

União dos eléctrodos

O polímero Surlyn SX1170-60 (60 µm) foi usado para unir o eléctrodo e o contra-eléctrodo e o substrato foi colocado num disco de aquecimento a 120 °C durante 1 minuto e depois foi aplicada pressão com a prensa hidráulica Graseby Specac.

Injecção do eletrólito

O eletrólito MJ foi injetado entre o eléctrodo e o contra-eléctrodo com uma seringa. Os dois furos foram previamente feitos diagonalmente opostos um ao outro, de modo a que o ar fosse expelido à medida que se injetava o eletrólito. De seguida, o excesso de eletrólito foi limpo com etanol. Posteriormente, selou-se a célula com o mesmo polímero Surlyn.

Constituição do eletrólito MJ:

- Par redox: 0,5M iodeto de lítio, 0,05M iodo.
- Aditivos: 0,1M terc-butilpiridina.
- Solvente: acetonitrilo.

Caraterização das células solares

Uma vez obtido o dispositivo DSSC, este foi caraterizado através de medidas de corrente em função da tensão, curva I-V, em condições padrão - AM 1,5; intensidade da luz: 1000 W/m^2 ; temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O sistema usado para estas medições é baseado numa lâmpada de tungsténio-halogéneo condicionada com um filtro infravermelho como fonte de luz, uma alimentação Keithley e dois multímetros Keithley para medições de tensão e corrente.

CAPÍTULO 6

Referências

-
- 1 L. R. Milgrom in *The colours of life: an Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*; Oxford University Press: Oxford, 1997.
 - 2 A. M. V. M. Pereira, Tese de Doutorado *Síntese de Derivados Oligoméricos de Porfirinas e Ftalocianinas*, **2009**, Universidade de Aveiro.
 - 3 (a) M. G. H. Vicente in *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Ed.) Academic Press: Nova Iorque, 2000; Vol. 1, Cap. 4, 149. (b) L. Jaquinod in *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Ed.) Academic Press: Nova Iorque, 2000; Vol. 1, Cap. 5, 201. (c) J. A. S. Cavaleiro, A. C. Tomé, M. G. P. M. S. Neves in *Handbook of Porphyrin Science*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Ed.) World Scientific: Singapura, 2010; Vol. 2, Cap. 9, 193.
 - 4 P. Rothemund *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2010.
 - 5 P. Rothemund, A. R. Menotti *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 267.
 - 6 P. Rothemund *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 625.
 - 7 A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476.
 - 8 A. M. d'A. Rocha Gonsalves, M. M. Pereira *J. Heterocycl. Chem.* **1985**, 22, 931.
 - 9 J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4969.
 - 10 J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827.
 - 11 A. M. d'A. Rocha Gonsalves, J. M. T. B. Varejão, M. M. Pereira *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, 28, 635.

- 12 V. I. V. Serra, S. M. G. Pires, C. M. A. Alonso, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro in *Topics in Heterocyclic Chemistry*; Springer-Verlag: Berlim, 2014; Vol. 33, Cap. 2, 35.
- 13 J. E. Baldwin, M. J. Crossley, J. Debernardis *Tetrahedron* **1982**, 38, 685.
- 14 J.-H. Fuhrhop in *Porphyrins and Metalloporphyrins*; K. M. Smith (Ed.) Elsevier: Nova Iorque, 1975; Cap. 15, 651.
- 15 O. Siri, L. Jaquinod, K. M. Smith *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 3583.
- 16 H. K. Hombrecher, V. M. Gherdan, S. Ohm, J. A. S. Cavaleiro, M. G. P. M. S. Neves, M. F. Condesso *Tetrahedron* **1993**, 49, 8569.
- 17 F. Ullmann, J. Bielecki *Chem. Ber.* **1901**, 34, 2174.
- 18 B. Schlummer, U. Scholz *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1599.
- 19 J.-P. Corbet, G. Mignani *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2651.
- 20 V. T. Abaev, O. V. Serdyuk *Russ. Chem. Rev.* **2008**, 77, 177.
- 21 S. M. Wong, C. M. So, F. Y. Kwong *Synlett* **2012**, 23, 1132.
- 22 M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita *Chem. Lett.* **1983**, 6, 927.
- 23 J. Jack, G. W. Gribble in *Palladium in Heterocyclic Chemistry: a Guide for the Synthetic Chemist*; Elsevier: Oxford, 2007; Cap. 1, 21.
- 24 A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1348.
- 25 J. Louie, J. F. Hartwig *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3609.
- 26 M. S. Driver, J. F. Hartwig *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7217.
- 27 J. P. Wolfe, S. Wagaw, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7215.

-
- 28 D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722.
- 29 X. Huang, K. W. Anderson, D. Zim, L. Jiang, A. Klapars, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6653.
- 30 X. Hao, J. Yuan, G.-A. Yu, M.-Q. Qiu, N.-F. She, Y. Sun, C. Zhao, S.-L. Mao, J. Yin, S.-H. Liu *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706*, 99.
- 31 J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805.
- 32 S. Shekhar, P. Ryberg, J. F. Hartwig, J. S. Mathew, D. G. Blackmond, E. R. Strieter, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3584.
- 33 (a) *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Ed.) Academic Press: Nova Iorque, 2000; Vol. 6. (b) *Handbook of Porphyrin Science*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Ed.) World Scientific: Singapura, 2010; Vol. 10-12.
- 34 K. B. Fields, J. V. Ruppel, N. L. Snyder, X. P. Zhang in *Handbook of Porphyrin Science*; K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Ed.) World Scientific: Singapura, 2010; Vol. 3, Cap. 13, 367.
- 35 M. M. Khan, H. Ali, J. E. van Lier *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1615.
- 36 Y. Chen, X. P. Zhang *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4432.
- 37 G. Y. Gao, Y. Chen, X. P. Zhang *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6215.
- 38 T. Takanami, M. Hayashi, F. Hino, K. Suda *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7353.
- 39 G.-Y. Gao, J. V. Ruppel, D. B. Allen, Y. Chen, X. P. Zhang *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9060.
- 40 A. R. M. Soares, M. V. Martínez-Díaz, A. Bruckner, A. M. V. M. Pereira, J. P. C. Tomé, C. M. A. Alonso, M. A. F. Faustino, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, T. Torres, D. M. Guldi *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1557.

- 41 A. M. V. M. Pereira, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, C. Jeandon, J.-P. Gisselbrecht, S. Choua, R. Ruppert *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4742.
- 42 L. J. Esdaile, M. O. Senge, D. P. Arnold *Chem. Commun.* **2006**, *40*, 4192.
- 43 J. C. J. M. D. S. Menezes, A. M. V. M. Pereira, M. G. P. M. S. Neves, A. M. S. Silva, S. M. Santos, S. T. Martinez, B. V. Silva, A. C. Pinto, J. A. S. Cavaleiro *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8330.
- 44 S. P. Lopes, J. C. J. M. D. S. Menezes, S. Hackbarth, D. C. G. A. Pinto, M. A. F. Faustino, A. M. S. Silva, M. G. P. M. S. Neves, B. Röder, J. A. S. Cavaleiro *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 5253.
- 45 A. M. V. M. Pereira, C. M. A. Alonso, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, A. M. S. Silva, F. A. A. Paz, J. A. S. Cavaleiro *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7353.
- 46 A. L. Lehninger in *Principles of Biochemistry*; W. H. Freeman and Company: Nova Iorque, 2008; Cap. 19, 707.
- 47 (a) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40. (b) A. C. Benniston, A. Harriman *Mater. Today* **2008**, *11*, 26.
- 48 M. A. Green *Physica E* **2002**, *14*, 11.
- 49 D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 676.
- 50 J. Perlin in *From Space to Earth: the Story of Solar Electricity*; Harvard University Press: Massachusetts, 1999; Cap. 1, 50.
- 51 S. Wolf, A. Descoeudres, Z. C. Holman, C. Ballif *Green* **2012**, *2*, 7.
- 52 S. Chu, A. Majumdar *Nature* **2012**, *484*, 294.
- 53 K. Zweibel, J. Mason, V. Fthenakis *Scientif American Magazine*; 2007.
- 54 A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050.

-
- 55 M. Grätzel *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 838.
- 56 J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, N.-G. Park *Nanoscale* **2011**, *3*, 4088.
- 57 M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith *Science* **2012**, *338*, 643.
- 58 N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. II. Seok *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 897.
- 59 N. K. Koel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.-A. Haghighirad, A. Sadhanala, G. E. Eperon, S. K. Pathak, M. B. Johnston, A. Petrozza, L. M. Herz, H. Snaith *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3061.
- 60 M. Grätzel *J. Photochem. Photobiol. C* **2003** *4*, 145.
- 61 A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Kloo, H. Pettersson *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
- 62 J. N. Clifford, E. M.-Ferrero, A. Viterisi, E. Palomares *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1635.
- 63 B. O'Regan, M. Grätzel *Nature* **1991**, *353*, 737.
- 64 J. S. Agnaldo, J. B. V. Bastos, J. C. Cressoni, G. M. Viswanathan *Rev. Bras. Ensino Fis.* **2006**, *28*, 77.
- 65 W. M. Campbell, A. K. Burrell, D. L. Officer, K. W. Jolley *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1363.
- 66 <http://theenergycollective.com/namarchetti/85100/are-dye-sensitized-cells-future-solar>.
Data de acesso: 25 de outubro de 2013.
- 67 J.-F. Yin, M. Velayudham, D. Bhattacharya, H.-C. Lin, K.-L. Lu *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 3008.
- 68 Md. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- 69 M. G. Walter, A. B. Rudine, C. C. Wamser *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 759.

- 70 L.-L. Li, E. W.-G. Diau *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 291.
- 71 M. G. Walter, C. C. Wamser, J. Ruwitch, Y. Zhao, D. Braden, M. Stevens, A. Denman, R. Pi, A. Rudine, P. J. Pessiki *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, 11, 601.
- 72 H.-S. Kim, C. C. Wamser *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, 5, 955.
- 73 H. Imahori, Y. Matsubara, H. Iijima, T. Umeyama, Y. Matano, S. Ito, M. Niemi, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 10656.
- 74 T. Bessho, S. M. Zakeeruddin, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diau, M. Grätzel *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6646.
- 75 A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel *Science* **2011**, 334, 629.
- 76 S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel *Nature Chem.* **2014**, 6, 242.
- 77 W. M. Campbell, K.W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, Md. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Grätzel, D. L. Officer *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 11760.
- 78 M. Ishida, D. Hwang, Y. B. Koo, J. Sung, D. Y. Kim, J. L. Sessler, D. Kim *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9164.
- 79 S. Hayashi, M. Tanaka, H. Hayashi, S. Eu, T. Umeyama, Y. Araki, H. Imahori *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 15576.
- 80 A. Girardeau, H. J. Callot, J. Jordan, I. Ezhar, M. Gross *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3857.
- 81 J. W. Buchler in *Porphyrins and Metalloporphyrins*; K. M. Smith (Ed.) Elsevier: Amesterdão, 1975; Cap 5, 157.

-
- 82 A. M. V. M. Pereira, A. F. R. Cerqueira, N. M. M. Moura, B. A. Iglesias, M. A. F. Faustino, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, M. J. C. Lima, A. F. da Cunha *J. Nanopart. Res.* **2014**, *16*, 2647.
- 83 K. M. Smith, L. R. Milgrom, G. W. Kenner *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 2065.
- 84 B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15259.
- 85 F. Lenzmann, J. Krueger, S. Burnside, K. Brooks, M. Grätzel, D. Gal, S. Rühle, D. Cahen *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6347.
- 86 Md. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835.